This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

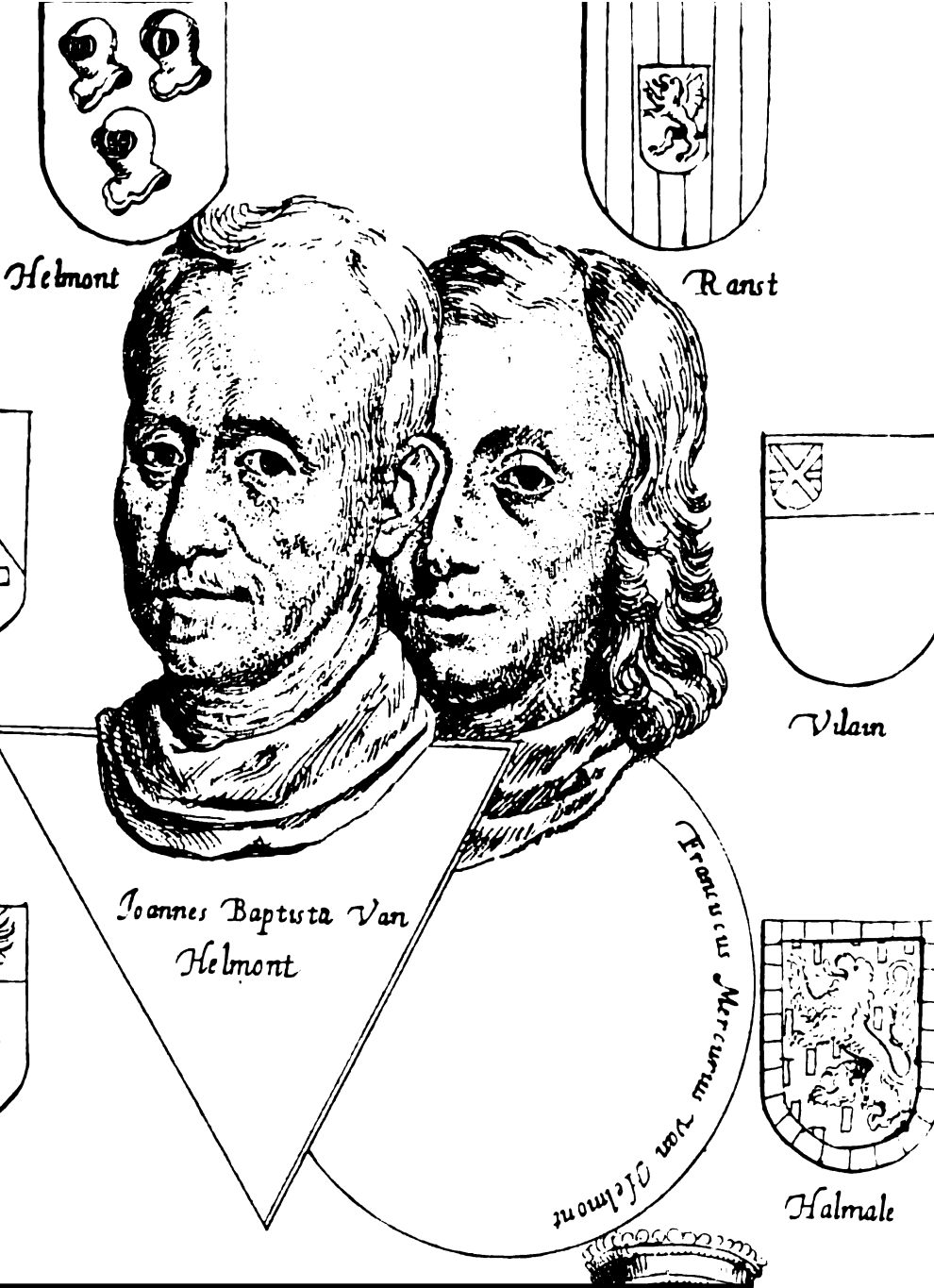
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Bulletin de la Classe des sciences

Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. Classe des sciences

Digitized by Google

ACA
0124
.1

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

161.

Exchange.

May 14, 1907 - April 21, 1908.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MAY 14 1907

BULLETINS

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

Digitized by Google

Digitized by Google

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETINS

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907

BRUXELLES

HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE

Rue de Louvain, 112

1907

Digitized by Google

Digitized by Google

MAY 14 1907
161

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 1

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112

1907

Digitized by Google

Digitized by Google

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 1

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 5 janvier 1907.

M. J.-B.-V. Masius, directeur pour 1906, occupe le fauteuil.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *directeur* pour 1907; C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfred Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, J. Fraipont, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, *membres;* Ch.-J. de la Vallée Poussin, A. Rutot et V. Willem, *correspondants.*

Digitized by Google

MM. Lameere et Massau écrivent pour motiver leur absence.

M. le Directeur installe M. Willem qui, pour la première fois, prend part aux séances; il lui renouvelle les félicitations de la Classe au sujet de son élection de correspondant.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique fait connaître que, par arrêté en date du 7 décembre, le Roi a nommé M. Ernest Discailles, directeur de la Classe des lettres et des sciences morales et politiques pour 1907, aux fonctions de président de l'Académie pour la dite année.

Le même Ministre demande que la Classe veuille bien lui soumettre une liste double de candidats pour la formation du jury de cinq membres appelé à juger la deuxième période décennale (1897 à 1906) des sciences minéralogiques, close le 31 décembre dernier. Cet objet figurera à l'ordre du jour de la prochaine séance.

— Le Comité pour la fondation d'un prix Émile Laurent annonce qu'il mettra à la disposition de l'Académie, dès que les formalités officielles seront remplies, la somme de *quinze mille francs*, montant de la souscription.

Il soumet en même temps un projet de règlement.

Digitized by Google

La Classe, après avoir remercié le Comité pour ce prix perpétuel en faveur de la *Flore ou des productions végétales de l'État indépendant du Congo*, décide l'inscription à l'ordre du jour de sa prochaine séance de l'adoption du projet de règlement.

Dès qu'elle se sera prononcée, M. le Secrétaire perpétuel, après avoir remercié préalablement le Comité, demandera au Gouvernement l'application pour la légalisation de ce prix des articles 910 et 937 du Code civil.

— Il est donné lecture des lettres de remerciements :

1° De MM. Cesàro, Willem et Darboux pour leur élection;

2° De MM. Lameere, Stuyvaert, Demoor, Vande Velde et Hougardy, pour les récompenses académiques dont ils ont été l'objet en séance publique du 15 décembre;

3° De M. Massau, pour les félicitations qui lui ont été adressées au sujet de son prix Wilde, décerné par l'Académie des sciences de Paris.

— MM. Van Beneden et Pelseneer, respectivement membre et correspondant du Comité international du monument Lamarck, demandent que la Classe veuille bien porter cet objet à la connaissance des membres de l'Académie. — Les souscriptions peuvent être adressées à M. Pelseneer, 53, boulevard Léopold, à Gand.

— La Classe accepte le dépôt dans les archives de l'Académie, d'un pli cacheté, daté du 31 décembre 1906, par M. Ch. De Donder, et portant pour titre : *Sur les formes multilinéaires.*

Digitized by Google

— Hommages d'ouvrages :

1° *Rapports scientifiques publiés sous la direction de la Commission de la Belgica : Insectes;* par G. Severin, C. Brunner, E. Bergrotte, E. Rousseau, Aug. Lameere, J. Tosquinet, J.-Ch. Jacobs, etc.; *Ostracoden;* par G.-W. Müller; *Holothuries;* par E. Hérouard;

2° *Annuaire astronomique de l'Observatoire royal de Belgique, 1907;* par G. Lecointe, directeur;

3° *Les origines de la statique,* tome II. *Études sur Léonard de Vinci. Ceux qu'il a lus et ceux qui l'ont lu;* par P. Duhem, associé à Bordeaux;

4° a) *Recherches sur la rubidine, la cæsine et la lithine;* b) *Sur l'orthographe du mot : cæsium;* c) *Sur les chlorures et sulfates de rubidium et de cæsium;* d) *Comparaisons entre les oxydes alcalins et alcalino-terreux;* e) *Recherches sur le plâtre;* cinq brochures in-4° et in-8°, par R. de Forcrand, correspondant de l'Institut de France, à Montpellier (présentées au nom de l'auteur par M. Louis Henry).

— Remerciements.

PRIX THÉOPHILE GLUGE.

Physiologie.

La Classe prend notification des ouvrages suivants, reçus avant le 31 décembre dernier, conformément au règlement, pour la IIIe période de ce concours.

I. Par le Dr A. Falloise, assistant de physiologie à l'Université de Liége :

1° *Sur l'existence de l'alexine hémolytique dans le plasma sanguin.* Bruxelles, 1905;

Digitized by Google

2° *Distribution et origine des ferments digestifs de l'intestin grêle.* Liége, 1905;

3° *Contribution à la physiologie comparée de la digestion; la digestion chez les Céphalopodes.* Liége, 1905;

4° *Les sécrétions du pancréas.* Congrès français de médecine, 1905;

5° *Origine de la lipase gastrique.* Liége, 1906;

6° *La digestion des graines dans l'estomac.* Liége, 1906;

7° *A propos de la lipase gastrique;* seconde communication manuscrite;

8° *Mécanisme d'action des substances hypotensives de la muqueuse intestinale* (épreuve du *Journal de physiologie,* etc.).

II. Par le Dr Edgard Zunz, agrégé à l'Université de Bruxelles :

1° *Contribution à l'étude de la digestion des albumoses dans l'estomac et dans l'intestin grêle.* Bruxelles, 1905;

2° *Contribution à l'étude des propriétés antipoléolytiques du sérum sanguin.* Bruxelles, 1905;

3° *Contribution à l'étude de l'activation du suc pancréatique par les sels.* Bruxelles, 1906;

4° *Idem* (deuxième communication), idem;

5° *Contribution à l'étude de la digestion gastrique de la viande crue et de la viande cuite chez le chien.* Bruxelles, 1906;

6° *Recherches stalagmométriques sur les albumoses et les peptones.* Bruxelles, 1906;

7° *Action des albumoses secondaires et des peptones sur l'or colloïdal.* 1906;

8° *Die Eiweisserdauung im Magen* (travail manuscrit

Digitized by Google

actuellement en cours d'impression dans les *Ergebnisse der Physiologie)*;

9° *Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels* (troisième communication, encore inédite);

10° *Sur les effets de la ligature des canaux pancréatiques chez le chien* (en collaboration avec le Dr Léopold Mayer);

11° *De l'emploi de l'or colloïdal pour caractériser les albumoses primaires.* 1904 (à titre documentaire);

12° *Recherches stalagmométriques sur les amers;* par Adrien Lippens (à titre documentaire).

Le jury chargé de juger ce concours est composé de MM. Fredericq, Masius et Willems.

Le résultat sera proclamé dans la séance publique annuelle de la Classe.

Élection du directeur pour 1908.

La Classe procède à l'élection de son directeur pour l'année 1908 : les suffrages se portent sur M. Julien Fraipont.

M. Masius, directeur sortant, en cédant le fauteuil à M. Le Paige, remercie la Classe du double honneur, dit-il, qui lui a été dévolu pendant l'année écoulée, d'avoir été, à la fois, président de l'Académie et directeur de la Classe des sciences. Il en conservera, ajoute-t-il, le meilleur souvenir.

M. Le Paige se fait l'organe de la Classe pour adresser à M. Masius ses remerciements au sujet de la manière dont il a rempli ses doubles fonctions. (*Applaudissements.*)

Digitized by Google

M. Fraipont, invité à venir prendre place au bureau, remercie pour la marque de confraternité dont il est l'objet.

RAPPORTS.

Sur la proposition de M. Neuberg, le *Bulletin* renfermera une nouvelle rédaction des mémoires sur *Trois complexes particuliers*, présentés à la Classe par M. Lucien Godeaux.

Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre; par Lucien Godeaux.

Rapport de M. Neuberg.

« Dans un mémoire intitulé : *Sur l'application de la transformation arguésienne à la génération des courbes et des surfaces géométriques* (1), Saltel a étudié la transformation suivante :

Étant donnés dans un même plan un pôle P *et deux coniques* U *et* U_1 *qui se coupent aux quatre points* A, B, C, D, *on fait correspondre à un point quelconque* M *son conjugué* M' *dans l'involution déterminée sur la droite* PM *par les couples de points où cette droite est rencontrée par les coniques* U *et* U_1.

Lorsque M parcourt une droite quelconque, le point

(1) Voir Mémoires in-8° de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXII, 1872.

Digitized by Google

M′ décrit une cubique passant par A, B, C, D et ayant en P un point double.

On étend la transformation à l'espace en remplaçant les coniques U et U_1 par deux quadriques Q et Q_1.

M. Godeaux, en s'inspirant de ce travail, a imaginé la transformation suivante :

Étant données une droite d (*axe*) *et deux quadriques* Q *et* Q_1, *on fait correspondre à un point quelconque* M *l'un quelconque des points* M′ *qui sont conjugués avec* M *dans l'involution déterminée par les deux couples de points où une droite menée par* M *et s'appuyant sur* d *rencontre les deux quadriques.*

A un même point M correspondent tous les points de la conique suivant laquelle le plan *d*M rencontre la quadrique du faisceau [Q Q_1] passant par M. Par suite, lorsque M parcourt une droite donnée *c*, le point M′ décrit une surface du quatrième ordre qui est coupée suivant une conique par tout plan mené suivant l'axe *d*. Cette surface est coupée suivant des cubiques par les plans menés suivant la droite *c*.

Ce petit mémoire me paraît offrir un certain intérêt et il est susceptible de développements assez curieux. J'en propose volontiers l'impression dans les *Bulletins* de l'Académie. » — Adopté.

—

Étude sur l'éthylate sodique;
par W. Oechsner de Coninck et Chauvenet.

Rapport de M. W. Spring.

« Les auteurs ont soumis l'*éthylate de sodium* à l'action de la chaleur, à celle des oxydants, des acides chlorhy-

Digitized by Google

drique, sulfurique, de certains acides organiques et, enfin, du benzoate d'éthyle. Ils ont obtenu principalement des *éthers éthyliques* et même de l'*oxyde d'éthyle*. »

—

Sur un mode de formation de l'hydrate ferrique colloïdal; par W. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« L'auteur signale la formation d'hydrate de fer colloïdal lorsque l'on abandonne au repos, pendant plusieurs mois, un mélange d'acide salicylique et d'acétate ferrique.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette notice ainsi que de la notice précitée dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

—

Recherches sur la substitution métallique (quatrième communication); par le Dr A.-J.-J. Vandevelde.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« M. A.-J.-J. Vandevelde a continué les recherches sur la substitution métallique qu'il a entreprises, il y a déjà quelques années, avec M. C.-E. Wasteels; il nous fait aujourd'hui une quatrième communication sur ce sujet.

L'article actuel représente une grande somme de travail. Le grand nombre d'observations qu'il renferme rend très difficile, sinon impossible, de donner une analyse vraiment exacte de tous les points touchés; mais si l'on se borne à un aperçu des parties essentielles, il y a lieu de signaler que l'auteur s'est occupé :

1° De l'étude de la substitution du cuivre par le zinc

Digitized by Google

dans des solutions de chlorure et de nitrate de cuivre additionnées de quantités d'acides libres respectifs, à des titres divers. Il a constaté que, contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'emploi d'une solution de *sulfate de cuivre*, la substitution du zinc a lieu, dans le chlorure de cuivre, avec une vitesse proportionnelle à la concentration de l'acide chlorhydrique présent. Dans le cas de l'emploi du nitrate de cuivre, on observe que la substitution du cuivre par le zinc a lieu beaucoup plus lentement et que l'action de l'acide libre est bien moins marquée. Comme pour la solution de sulfate de cuivre, étudiée précédemment déjà, le maximum de vitesse ne correspond pas au maximum de concentration de l'acide.

2° L'auteur s'est occupé de l'étude du phénomène de dissolution du zinc dans certains acides à divers états de concentration. Il a constaté, ainsi que je l'avais déjà fait en collaboration avec M. Ed. van Aubel, que la vitesse de dissolution n'est pas la plus grande au début de la réaction, alors que la concentration de l'acide est pourtant la plus forte, mais qu'elle passe par une période d'*induction*. Celle-ci est plus longue dans le cas de l'acide chlorhydrique et elle se fait sentir alors pendant toute la durée de dissolution du métal.

L'acide nitrique agit moins énergiquement sur le zinc que l'acide sulfurique et sa période d'*induction* est plus courte.

3° L'auteur a étudié la dissolution du zinc dans une solution d'un acide additionné d'un sel de cuivre correspondant à cet acide; il montre que la présence des composés cuivriques a pour effet de diminuer la durée de l'*induction* plus fortement pour l'acide chlorhydrique et moins pour l'acide nitrique, fait qui n'est pas en relation simple avec la conductibilité des acides.

Digitized by Google

4° L'auteur s'est demandé si le phénomène de la substitution métallique dépend de l'espèce des substances dissoutes dans l'eau ou seulement des *ions* qui dérivent de celles-ci. A cet effet, il a préparé des solutions de substances différentes, mais donnant les mêmes *ions* en concentration identique. Il a observé l'égalité de l'action de ces dissolutions : elles fonctionnent donc comme si elles étaient identiques *en ions* ou *en composition*.

5° Enfin, l'auteur a étudié la dissolution du zinc dans des solutions d'acides additionnés de leurs sels respectifs de sodium. Les résultats obtenus sont comparables à ceux qu'ont fournis les acides seuls.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'insertion de ce travail dans le *Bulletin* de la séance. »

—

Rapport de M. Louis Henry, deuxième commissaire.

« Le rapport substantiel de M. Spring donne à la Classe une idée très suffisante du mémoire de M. Vandevelde. Je n'ai rien à y ajouter, me bornant à dire que des recherches de ce genre, où les déterminations numériques abondent sans toujours aboutir à des résultats généraux que l'esprit aime à rencontrer et qui sont la juste récompense de longs efforts, témoignent hautement du zèle persévérant qui anime leur savant et intelligent auteur.

Je me joins volontiers à mon éminent confrère pour proposer à la Classe l'insertion dans son *Bulletin* du nouveau mémoire documentaire de M. Vandevelde. » — Adopté.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

La linamarine, glucoside cyanogénétique du lin. *Réclamation de priorité;* par A. Jorissen, professeur à l'Université de Liége, membre de l'Académie.

Dans une note publiée en 1884, dans les *Bulletins* de l'Académie royale de Belgique (1), j'attirais l'attention sur l'importance que devait présenter, au point de vue de la phytochimie, la propriété que possèdent certains végétaux de dégager de l'acide cyanhydrique dans des conditions déterminées; je citais dans cette note une série d'espèces auxquelles j'avais reconnu ce caractère et notamment *Linum usitatissimum* ou lin cultivé.

L'événement a justifié mes prévisions, car l'étude de la cyanogenèse, poursuivie depuis lors par divers chimistes, a fourni des résultats présentant un grand intérêt.

A la suite de nombreuses recherches que j'avais effectuées en collaboration avec M. E. Hairs, nous faisions part à l'Académie, en 1891 (2), de la découverte

---

(1) A. Jorissen, *Recherches sur la production de l'acide cyanhydrique dans le règne végétal.* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. VIII, n° 8, août 1884.)

Voir aussi sur le même sujet : A. Jorissen, *Les phénomènes chimiques de la germination.* (Mém. cour. par l'Acad. roy. de Belgique, coll. in-8°, t. XXXVIII, 1886, pp. 88 et suiv.)

(2) A. Jorissen et E. Hairs, *La linamarine, nouveau glucoside azoté fournissant de l'acide cyanhydrique par dédoublement et retiré* Linum usitatissimum. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXI, n° 5, 1891.)

Digitized by Google

faite par nous d'un glucoside cyanogénétique nouveau retiré des plantules de lin, *à l'état de cristaux blancs, ne se colorant nullement par l'acide sulfurique concentré;* nous exposions en détail le procédé que nous avions employé pour isoler ce glucoside, *auquel nous assignions 134° comme point de fusion;* nous en faisions connaître les propriétés principales en mentionnant les chiffres fournis par quatre analyses élémentaires de ce composé.

« Comme on le verra, écrivions-nous alors, ce principe immédiat nouveau, qui ressemble à l'amygdaline et à la laurocérasine par la propriété de fournir, dans certaines conditions, du sucre et de l'acide cyanhydrique, *se distingue nettement de ces deux glucosides* par d'autres caractères, tant chimiques que physiques », et nous faisions remarquer que si le dédoublement de l'amygdaline et de la laurocérasine donne lieu à la formation de benzaldéhyde, le nouveau glucoside cristallin auquel nous avons donné le nom de *linamarine,* pour rappeler son origine et l'une de ses propriétés, ne produit pas la moindre trace de benzaldéhyde : *outre le sucre et l'acide cyanhydrique,* ajoutions-nous, en effet, *la linamarine soumise à l'action des acides minéraux dilués à l'ébullition dégage un troisième produit, lequel est volatil, donne de l'iodoforme après addition d'iode et de potasse caustique, et possède certaines propriétés des kétones.*

A cette époque, nous ne possédions pas une quantité de substance suffisante pour pousser plus loin nos investigations, c'est-à-dire pour déterminer exactement la nature de ce troisième produit, qui, nous l'affirmions toutefois, était distinct de la benzaldéhyde et qui, d'après nos essais, devait être une kétone.

Digitized by Google

En 1902, Jouck (1), dans un travail d'ensemble sur les glucosides cyanogénétiques, confirmait nos indications et constatait que le troisième produit résultant du dédoublement du glucoside du lin était l'acétone ou diméthylkétone.

Les principales propriétés de la linamarine étaient dès lors connues, et il était établi que les plantules de lin renferment un glucoside cristallin, parfaitement distinct de l'amygdaline.

Longtemps après la publication de notre travail, et au cours des intéressantes recherches dont ils communiquent les résultats sous le titre de *Cyanogenesis in plants*, MM. Wyndham Dunstan et A. Henry, de Londres, ayant isolé le principe auquel *Phaseolus lunatus* doit ses propriétés toxiques, donnèrent à ce principe le nom de *Phaséolunatine* (2).

Ils constatèrent que ce glucoside fournit par dédoublement de l'acide cyanhydrique du sucre et de la diméthylkétone. D'après leurs indications, ce glucoside fond à 141° et l'analyse élémentaire du produit donne les chiffres suivants : C 48.08 et 48.3 °/₀; H 6.8 et 7.02 °/₀, ce qui conduit à la formule : $C^{10}H^{17}O^{6}N$, laquelle exigerait théoriquement 48.1 °/₀ de carbone et 6.8 °/₀ d'hydrogène.

Bien que ces derniers chiffres correspondent à peu près exactement à ceux que nous avait fournis treize ans auparavant l'analyse élémentaire de la linamarine (la

---

(1) *Beitrag zur Kenntnis der Blausaure abspaltenden Glycoside.* Inaug. Diss. Strassburg, 1902.

(2) *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. LXXII, pp. 285 et suiv., 1904.

Digitized by Google

quatrième de nos analyses a donné 48.02 °/₀ de C et 6.82 d'H), malgré l'identité des produits de dédoublement provenant de la linamarine et de la phaséolunatine, les chimistes anglais, parfaitement documentés cependant sur la littérature concernant les glucosides cyanogénétiques, semblent ignorer l'existence de notre travail sur la *linamarine;* ils n'y font pas la moindre allusion, non plus du reste qu'aux observations de Jouck.

Ils ne rappellent et ne citent nos recherches sur le glucoside du lin que pour publier dans le courant de l'année 1906 (1), sous le titre : *The occurrence of Phaseolunatin in common Flax* (*Linum usitatissimum*), une note dans laquelle ils confirment la plupart de nos observations antérieures et celles de Jouck.

Ce travail, sur lequel nous aurons l'occasion de revenir, n'ajoute en réalité aucune donnée importante aux caractères du glucoside du lin précédemment décrits. Les auteurs déclarent, du reste, qu'ils n'ont préparé qu'une petite quantité de produit à l'état de pureté, de telle sorte qu'ils n'ont même pu entreprendre l'analyse élémentaire du composé isolé par eux. Ils s'en rapportent à cet égard aux chiffres publiés par nous en 1891 ; *ils n'en affirment pas moins que la linamarine et la phaséolunatine sont des produits identiques et... estiment qu'il y a lieu de remplacer la dénomination de linamarine par celle de phaséolunatine !*

Comme dans leur mémoire sur la *Phaséolunatine* (1904) MM. Dunstan et Henry s'abstiennent de faire la moindre

---

(1) Wyndham R. Dunstan, T. A. Henry et Auld, *The occurrence of Phaseolunatin in common Flax.* (Proceedings of the Royal Society, 1906, p. 145.)

Digitized by Google

allusion à la linamarine et que le titre sous lequel ils publient leur communication concernant le glucoside cyanogénétique du lin (*The occurrence of Phaseolunatin in common Flax*) est, à première vue, de nature à faire naître une confusion au sujet de la découverte de ce glucoside, nous tenons à revendiquer la priorité de cette découverte.

Longtemps avant les recherches de MM. Dunstan et Henry sur la cyanogenèse, nous avons isolé le glucoside cyanogénétique du lin à un état de pureté ne le cédant en rien, semble-t-il, à celui du produit étudié en 1904 par les chimistes anglais sous le nom de phaséolunatine; il y a seize ans, nous avons décrit les principales propriétés de ce glucoside azoté, le distinguant nettement de l'amygdaline, seul composé cristallin de cette classe connu à cette époque, et nous lui avons donné le nom de linamarine, que nous prétendons lui conserver.

Au surplus, nous ferons remarquer que M. Kohn-Abrest (1) a publié récemment sur les principes cyanogénétiques de *Phaseolus lunatus* une note dont les conclusions montrent qu'il est en tout cas prématuré de considérer la phaséolunatine décrite en 1904 par MM. Dunstan et Henry, comme étant le type des glucosides cyanogénétiques fournissant de l'acétone, puisque M. Kohn-Abrest prétend avoir retiré des pois de Java trois composés de cette nature, distincts par la forme cristalline et le point de fusion.

Notons dès maintenant, à ce propos, qu'en 1906 MM. Dunstan, A. Henry et Auld indiquent 138° (corr.)

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des sciences de Paris*, t. CXLIII, n° 3, 1906.

Digitized by Google

comme point de fusion de la phaséolunatine quand il s'agit de comparer ce principe à la linamarine, alors que dans leur mémoire de 1904, sur le glucoside cyanogénétique de *Phaseolus lunatus*, MM. Dunstan et A. Henry spécifient que le produit en question fond à 141°.

Institut de pharmacie de l'Université de Liége.
Décembre 1906.

Sur quelques complexes particuliers; par Lucien Godeaux, étudiant à l'École des mines de Mons.

I. — Sur un complexe du quatrième ordre.

M. Fr. Deruyts a étudié le complexe des droites passant par un point A d'un plan α et s'appuyant sur une droite b d'un autre plan β, le point A et la droite b étant liés homographiquement (*).

1. — Je vais considérer la généralisation suivante de ce complexe.

Soient

$$A_x = 0, \qquad B_x = 0$$

les équations de deux plans α et β. A un point quelconque X de α, je fais correspondre un point Y dans le plan β au moyen de la forme biquadratique

$$a_x^2 \, b_y^2 = 0.$$

Mais à tout point X du plan α correspond une conique du plan β et, réciproquement, à tout point Y de β une conique du plan α.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e sér., t. XXIV, 1892, p. 571.

Digitized by Google

Pour trouver l'équation du complexe formé par les droites g joignant deux points homologues X et Y, je suivrai la méthode indiquée par M. Neuberg (*).

Soient (u, u_2, u_3, u_4), (v_1, v_2, v_3, v_4) les coordonnées de deux points quelconques U, V d'une droite XY du complexe; les coordonnées des points X, Y étant représentées respectivement par

$$mu_i + nv_i, \qquad m'u_i + n'v_i, \qquad (i = 1, 2, 3, 4),$$

on a les équations de condition

$$A_{mu+nv} = 0, \qquad B_{m'u+n'v} = 0,$$
$$a^2_{mu+nv}\, b^2_{m'u+n'v} = 0,$$

qu'on peut écrire ainsi :

$$mA_u + nA_v = 0, \qquad m'B_u + n'B_v = 0,$$
$$(ma_u + na_v)^2 (m'b_u + n'b_v)^2 = 0.$$

On peut donc prendre

$$m = A_v, \quad n = -A_u, \quad m' = B_v, \quad n' = -B_u,$$

ce qui ramène la dernière équation à

$$(a_u A_v - a_v A_u)^2 (b_u B_v - b_v B_u)^2 = 0,$$

ou

$$\begin{vmatrix} a_u & a_v \\ A_u & A_v \end{vmatrix}^2 \cdot \begin{vmatrix} b_u & b_v \\ B_u & B_v \end{vmatrix}^2 = 0. \qquad (1)$$

Les deux déterminants qui figurent dans cette équation symbolique sont les produits de la matrice

$$\begin{Vmatrix} u_1 & u_2 & u_3 & u_4 \\ v_1 & v_2 & v_3 & v_4 \end{Vmatrix}$$

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XXIV, 1892, p. 537.

Digitized by Google

respectivement par les matrices

$$\left\| \begin{matrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ A_1 & A_2 & A_3 & A_4 \end{matrix} \right\|, \quad \left\| \begin{matrix} b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ B_1 & B_2 & B_3 & B_4 \end{matrix} \right\|.$$

Par suite, si p_{12}, p_{13}, ..., p_{34} représentent les coordonnées radiales d'une droite du complexe, celui-ci peut être représenté par l'équation symbolique

$$\Sigma^2 p_{ik} (a_i A_k - a_k A_i) \, \Sigma^2 p_{ik} (b_i B_k - b_k B_i) = 0.$$

Le complexe considéré est donc du quatrième ordre.

Si dans l'équation (1), nous introduisons les hypothèses

$$A_u = 0, \quad A_v = 0 \quad \text{ou} \quad B_u = 0, \quad B_v = 0,$$

elle est vérifiée, donc les plans α et β sont des plans principaux du complexe.

2. — Si l'on suppose que le point U se trouve dans le plan α et est fixe, la même équation (1) montre que le cône du complexe se décompose en un cône du second ordre et en un plan double α. Il s'ensuit que les points se trouvant sur la droite d'intersection des plans α et β ont un cône décomposé en deux plans doubles.

Il y a cependant des points principaux sur cette droite, ils sont situés sur la surface

$$a_x^2 b_x^2 = 0$$

et sont donc au nombre de quatre. Ces points jouissent de cette propriété qu'ils sont situés sur la conique qui leur correspond.

Digitized by Google

3. — Pour simplifier les calculs, posons

$$B_x \equiv x_4 = 0,$$

ce qui équivaut à prendre le plan β pour une des faces du tétraèdre de référence.

L'équation de la conique correspondant à un point U du plan α par rapport à cette face du tétraèdre de référence s'obtiendra en faisant $x_4 = 0$ dans l'équation

$$a_u^2 b_x^2 = 0.$$

Soient (w_1, w_2, w_3) les coordonnées d'une droite w du plan β; proposons-nous de rechercher le lieu des points U du plan α tels que les coniques qui leur correspondent dans le plan β soient tangentes à la droite w.

Écrivons les équations de condition, (x_1, x_2, x_3) étant les coordonnées du point de contact, ρ un facteur de proportionnalité :

$$\rho w_i = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial a_u^2 b_x^2}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$w_x = 0.$$

Éliminons les x entre ces quatre équations, il vient une équation du sixième degré en u, à savoir :

$$\begin{vmatrix} w_1 & a_u^2 b_1^2 & a_u^2 b_1 b_2 & a_u^2 b_1 b_3 \\ w_2 & a_u^2 b_2 b_1 & a_u^2 b_2^2 & a_u^2 b_2 b_3 \\ w_3 & a_u^2 b_3 b_1 & a_u^2 b_3 b_2 & a_u^2 b_3^2 \\ 0 & w_1 & w_2 & w_3 \end{vmatrix} = 0;$$

la courbe cherchée est donc du sixième ordre.

Digitized by Google

Si w est la droite de l'infini, on a le lieu des points U du plan α auxquels correspondent dans β des paraboles. Cette courbe partage le plan α en deux régions. Aux points de l'une de ces régions, il correspond dans β des ellipses, aux points de l'autre des hyperboles.

On peut aussi rechercher le lieu des points U pour lesquels les coniques du plan β sont dégénérées. On obtient ce lieu en éliminant les x entre les équations

$$\frac{\partial a_u^2 b_x^2}{\partial x_i} = 0, \qquad (i = 1, 2, 3).$$

C'est donc une courbe du sixième ordre dont l'équation symbolique est

$$\begin{vmatrix} a_u^2 b_1^2 & a_u^2 b_1 b_2 & a_u^2 b_1 b_3 \\ a_u^2 b_2 b_1 & a_u^2 b_2^2 & a_u^2 b_2 b_3 \\ a_u^2 b_3 b_1 & a_u^2 b_3 b_2 & a_u^2 b_3^2 \end{vmatrix} = 0.$$

II. — Sur un complexe du sixième ordre.

M. Neuberg a étudié sous le nom de complexe de Grassmann le complexe des droites qui coupent trois couples de plans de l'espace en trois couples de points conjugués d'une involution I_1^2 (*).

Je me propose d'étudier le complexe des droites qui rencontrent quatre groupes de trois plans donnés $(\alpha, \alpha', \alpha'')$, (β, β', β''), $(\gamma, \gamma', \gamma'')$, $(\delta, \delta', \delta'')$, en quatre groupes de trois points d'une involution du troisième ordre et du second rang.

(*) *Mathesis* (3), t. II, 1902, p. 221.

Digitized by Google

1. Soient

$$a_z = 0, \quad a'_z = 0, \quad a''_z = 0;$$
$$b_z = 0, \quad b'_z = 0, \quad b''_z = 0;$$
$$c_z = 0, \quad c'_z = 0, \quad c''_z = 0;$$
$$d_z = 0, \quad d'_z = 0, \quad d''_z = 0$$

les équations des plans $\alpha, \alpha', \alpha'', \beta, \ldots$ Nous supposons que les plans $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$, $(\alpha', \beta', \gamma', \delta')$, $(\alpha'', \beta'', \gamma'' \delta'')$ forment trois tétraèdres proprement dits ABCD, A'B'C'D', A''B''C''D''.

Soient (y_1, y_2, y_3, y_4), (z_1, z_2, z_3, z_4) les coordonnées de deux points quelconques Y, Z d'une droite g de l'espace. Les coordonnées du point de rencontre de g avec le plan α étant représentées par $my_i + nz_i$, on a $a_{my+nz} = 0$, ou $ma_y + na_z = 0$; par suite, on peut prendre

$$m = a_z, \qquad n = -a_y.$$

On détermine de la même manière les points de rencontre de g avec les autres plans $\alpha' \alpha''$, $\beta' \ldots$ Cela posé, pour que ces points de g fassent partie d'une involution du troisième ordre et du second rang I^3_2, on doit avoir :

$$\begin{vmatrix} a_y\, a'_y\, a''_y & \Sigma a_y\, a'_y\, a''_z & \Sigma a_y\, a'_z\, a''_z & a_z\, a'_z\, a''_z \\ b_y\, b'_y\, b''_y & — & — & — \\ c_y\, c'_y\, c''_y & — & — & — \\ d_y\, d'_y\, d''_y & — & — & d_z\, d'_z\, d''_z \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

où $\Sigma a_y a'_y a''_z$, par exemple, désigne la quantité $a_y a'_y a''_z + a_z a'_y a''_y + a_y a'_z a''_y$.

Si l'on suppose le point Y fixe et le point Z variable,

Digitized by Google

cette équation représente un cône du sixième ordre, donc le complexe considéré est du sixième ordre.

2. — Examinons les éléments remarquables du complexe. L'équation (1) est vérifiée par $a_y = 0$, $a_z = 0$; il en résulte que toute droite située dans le plan α appartient au complexe. Ainsi, les douze plans donnés sont des plans principaux du complexe.

Par le sommet D du tétraèdre ABCD passent trois plans principaux, α, β, γ; si l'on introduit les hypothèses $a_y = 0$, $b_y = 0$, $c_y = 0$, qui font coïncider les points Y et D, l'équation (1) se réduit à

$$d_y\, d'_y\, d''_y \begin{vmatrix} a_z\, a'_y\, a''_y & a_z\,(a'_y\, a''_z + a'_z\, a''_y) & a_z\, a'_z\, a''_z \\ b_z\, b'_y\, b''_y & b_z\,(b'_y\, b''_z + b'_z\, b''_y) & b_z\, b'_z\, b''_z \\ c_z\, c'_y\, c''_y & c_z\,(c'_y\, c''_z + c'_z\, c''_y) & c_z\, c'_z\, c''_z \end{vmatrix} = 0;$$

après l'avoir débarrassée des facteurs a_z, b_z, c_z, on obtient l'équation d'un cône du troisième ordre. Par conséquent, les sommets des tétraèdres ABCD, A'B'C'D', A''B''C''D'' sont généralement des points singuliers.

Cependant, si le point D était situé dans les plans δ', δ'', il deviendrait point principal.

Si le point Y est la droite CD, on a $a_y = 0$, $b_y = 0$, et l'équation (1) devient

$$\begin{vmatrix} 0 & a_z\, a'_y\, a''_y & a_z(a'_y\, a''_z + a'_z\, a''_y) & a_z\, a'_z\, a''_z \\ 0 & b_z\, b'_y\, b''_y & b_z(b'_y\, b''_z + b'_z\, b''_y) & b_z\, b'_z\, b''_z \\ c_y\, c'_y\, c''_y & \Sigma c_y\, c'_y\, c''_z & \Sigma c_y\, c'_z\, c''_z & c_z\, c'_z\, c''_z \\ d_y\, d'_y\, d''_y & \Sigma d_y\, d'_y\, d''_z & \Sigma d_y\, d'_z\, d''_z & d_z\, d'_z\, d''_z \end{vmatrix} = 0;$$

Digitized by Google

on en peut séparer les solutions $a_z = 0$, $b_z = 0$, et il reste l'équation d'un cône du quatrième ordre.

Il convient encore de signaler l'exception qui se présente pour les points d'intersection de la droite CD avec l'un des plans γ', γ'', δ', δ''. Par exemple si Y est le point commun aux plans α, β, γ', toutes les droites menées par ce point dans l'un de ces plans font partie du complexe, et les autres rayons du complexe passant par y appartiennent à un cône du troisième ordre.

Si quatre des plans donnés avaient un point commun, le cône du complexe qui a ce point pour sommet est constitué par les quatre plans et par un cône proprement dit du second ordre.

Si cinq des plans donnés avaient un point commun, le cône du complexe qui a ce point pour sommet est constitué par six plans dont l'un n'est pas un des plans donnés.

3. — Pour obtenir l'équation du complexe en coordonnées radiales, on peut décomposer le déterminant (1) en une somme de produits de six binômes de la forme

$$a_y a'_z - a_z b'_y \equiv \left\| \begin{matrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \end{matrix} \right\| \times \left\| \begin{matrix} y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ z_1 & z_2 & z_3 & z_4 \end{matrix} \right\|$$

$$= \Sigma p_{12} (a_1 b_2 - a_2 b_1).$$

Ce développement est assez compliqué, nous ne nous y arrêterons pas.

4. — Si l'on remplace les ternes de plans (α, α', α''), (β, β', β''), (γ, γ', γ''), (δ, δ', δ'') par des surfaces du

Digitized by Google

troisième ordre

$$a_x^3 = 0, \quad b_x^3 = 0, \quad c_x^3 = 0, \quad u_x^3 = 0,$$

le complexe des droites coupant ces surfaces en des ternes de points appartenant à une même I_2^3 est encore représenté par l'équation (1) pourvu qu'après avoir développé, les symboles (a, a', a''), (b, b', b''), ... soient considérés comme équivalents.

Corrélativement, on peut rechercher le complexe des droites g telles que les quatre groupes de trois plans tangents menés par g à quatre surfaces données de la troisième classe appartiennent à une même I_2^3.

Enfin, au lieu d'une I_2^3, on peut prendre une involution d'ordre n et de rang $n-1$. Le complexe est alors d'ordre $\frac{n(n+1)}{2}$.

III. — Sur le complexe des plurisécantes de m courbes planes d'une homographie H_{m-1}^n.

Soient m plans

$$\alpha_{1,x} = 0, \quad \alpha_{2,x} = 0, \quad \ldots, \quad \alpha_{i,x} = 0, \quad \ldots, \quad \alpha_{m,x} = 0$$

et m couples de surfaces d'ordre n

$$\begin{cases} \beta_{1,x}^n = 0, \\ \gamma_{1,x}^n = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} \beta_{2,x}^n = 0, \\ \gamma_{2,x}^n = 0, \end{cases} \quad \ldots \quad \begin{cases} \beta_{m,x}^n = 0, \\ \gamma_{m,x}^n = 0; \end{cases}$$

où les symboles α_i, β_i, γ_i désignent des lettres simples.

Appelons G_i la courbe représentée par le système d'équations

$$\alpha_{i,x}^n = 0, \quad \mu_i \beta_{i,x}^n + \mu_i' \gamma_{i,x}^n = 0.$$

Digitized by Google

Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre; par Lucien Godeaux, étudiant à l'École des mines de Mons.

La transformation que nous allons définir a pour point de départ la propriété qu'ont les quadriques d'un faisceau linéaire de marquer sur une droite quelconque des couples de points d'une involution d'ordre deux et du premier rang; elle peut donc être présentée comme une généralisation de la transformation arguésienne de Saltel (*), avec cette différence que Saltel fait passer la droite MM′, qui joint deux points correspondants par un point fixe, tandis que nous la faisons appuyer sur une droite fixe. Pour abréger le langage, nous dirons encore que M′ est l'*arguésien* de M.

1. Soient deux quadriques Q et Q′

$$a_x^2 = 0, \quad b_x^2 = 0$$

ayant en commun une quartique gauche Σ, et soient deux droites d et c ayant respectivement pour équations

$$(d) \qquad \alpha_x = 0, \quad \beta_x = 0,$$

$$(c) \qquad u_x = 0, \quad v_x = 0.$$

Nous nous proposons d'étudier la surface lieu des points M′ arguésiens des points M de la droite c, la droite MM′ s'appuyant constamment sur la droite d.

(*) *Sur l'application de la transformation arguésienne à la génération des courbes et des surfaces.* (MÉMOIRES IN-8° DE L'ACADÉMIE, 1870.)

Digitized by Google

Le lieu des arguésiens d'un point M de la droite c est la conique suivant laquelle le plan (d, M) coupe la quadrique du faisceau [Q, Q'] passant par M; donc les équations de cette conique sont

$$b_y^2 a_x^2 - a_y^2 b_x^2 = 0, \qquad (1)$$
$$\beta_y \alpha_x - \alpha_y \beta_x = 0,$$

(y_1, y_2, y_3, y_4) étant les coordonnées du point M.

La seconde de ces équations, jointe aux équations de condition

$$u_y = 0, \quad v_y = 0,$$

montre que les coordonnées y sont les mineurs relatifs à la première colonne du déterminant

$$\begin{vmatrix} 1 & u_1 & v_1 & \beta_1\alpha_x - \alpha_1\beta_x \\ 1 & u_2 & v_2 & \beta_2\alpha_x - \alpha_2\beta_x \\ 1 & u_3 & v_3 & \beta_3\alpha_x - \alpha_3\beta_x \\ 1 & u_4 & v_4 & \beta_4\alpha_x - \alpha_4\beta_x \end{vmatrix}.$$

En remplaçant les y par ces valeurs dans l'équation (1), on trouve pour le lieu cherché

$$a_x^2 \,|\, b_1 u_1 v_1 \;\; \alpha_1\beta_x - \beta_1\alpha_x \,|^2 - b_x^2 \,|\, a_1 u_1 v_1 \;\; \alpha_1\beta_x - \beta_1\alpha_x \,|^2 = 0, \quad (2)$$

où, pour abréger, les déterminants sont dénotés par leur première ligne entre deux traits.

Le lieu cherché est donc une surface S_4 du quatrième ordre passant par la quartique gauche Σ.

2. La surface S_4 admet plusieurs générations remarquables, l'une par des coniques, une autre par des cubiques planes de genre zéro.

Digitized by Google

A chaque point M de la droite c correspond dans le plan (d, M) une simple infinité de points M′ qui sont situés sur une conique s'appuyant en quatre points sur la quartique Σ et passant par M; donc la surface S_4 est le lieu des coniques en nombre ∞^1 s'appuyant en quatre points sur la quartique gauche Σ, en un point sur la droite c et dont les plans passent par une droite d. Il en résulte que la droite d est une droite double de la surface et que la droite c appartient à la surface. Toute quadrique du faisceau linéaire $[Q, Q']$ rencontre la droite c en deux points P et R; par suite, elle rencontre S_4 suivant la quartique Σ et suivant deux coniques contenues dans les plans (d, P) et (d, R).

Deux quadriques de ce faisceau touchent c en l'un ou l'autre des points doublés P′, R′ de l'involution formée sur la droite c par les couples P, R; ces quadriques touchent S_4 le long d'une conique située respectivement dans l'un des plans (d, P') et (d, R').

L'équation (2) peut se mettre sous une forme qui montre également la génération de S_4 par des coniques. En effet, représentons les déterminants symboliques

$$\begin{vmatrix} b_1, & u_1, & v_1, & \beta_1 \end{vmatrix}, \qquad \begin{vmatrix} a_1, & u_1, & v_1, & \beta_1 \end{vmatrix},$$
$$\begin{vmatrix} b_1, & u_1, & v_1, & \alpha_1 \end{vmatrix}, \qquad \begin{vmatrix} a_1, & u_1, & v_1, & \alpha_1 \end{vmatrix}$$

respectivement par B, A, B′, A′; alors on peut écrire

$$\begin{aligned} \alpha_x^2(a_x^2 B^2 - b_x^2 A^2) - 2\alpha_x\beta_x(a_x^2 AB - b_x^2 A'B') \\ + \beta_x^2(a_x^2 B'^2 - b_x^2 A'^2) = 0. \end{aligned} \tag{3}$$

On voit immédiatement que la droite $\alpha_x = 0$, $\beta_x = 0$ est une droite double et que tout plan mené par cette droite coupe S_4 suivant une conique.

Digitized by Google

Cette forme de l'équation (3) a déjà été indiquée par Kummer dans son célèbre mémoire sur les *Surfaces du quatrième ordre* (*).

3. Tout plan passant par la droite c rencontre la surface suivant une cubique plane ayant un point double sur la droite d et quatre points sur la quartique Σ; de plus, si U_1, U_2 sont les coniques de S_4 situées dans deux plans fixes menés par d, la cubique rencontre U_1 et U_2.

La surface S_4 est donc le lieu des cubiques planes dont les plans passent par une droite c et ayant un point double sur une droite d, quatre points sur une quartique gauche Σ et deux points respectivement sur deux coniques U_1, U_2 dont les plans passent par d.

4. Les bisécantes de la quartique Σ s'appuyant sur les droites d et c ont cinq points communs avec la surface S_4; elles sont donc contenues entièrement dans cette surface.

Recherchons le nombre de ces bisécantes.

Les plans passant par la droite d marquent sur la quartique Σ des groupes d'une involution I_1^4. Il en est de même des plans passant par la droite c. Les groupes de deux points communs à ces deux involutions sont, d'après un théorème de M. C. Le Paige, au nombre de

$$\binom{4-1}{1}^2 = 9.$$

Désignons par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_9$ ces droites. Dans le rai-

(*) *Berliner Monatsberichte.* (*Journal de Crelle*, juillet 1863, t. LXIV, p. 70.)

Digitized by Google

sonnement qui va suivre, nous désignerons l'une quelconque de ces droites par λ_i.

Le plan passant par les droites d et λ_i rencontre la surface S_4 suivant une droite μ_i s'appuyant en deux points sur la quartique Σ; le couple λ_i, μ_i représente une conique dégénérée de S_4.

Le plan passant par les droites c et λ_i a encore en commun avec la surface une conique ε_i qui n'a aucun point sur la droite c et qui n'en a que deux sur la quartique Σ; la réunion de λ_i et ε_i représente une cubique dégénérée de S_4.

Les plans passant par une des droites λ ou μ rencontrent généralement la surface S_4 suivant une cubique qui n'a pas nécessairement un point double; on obtient donc dix-huit générations de la surface au moyen de cubiques.

5. Résumons les propriétés de la surface.

La surface S_4 possède : 1° comme éléments simples : une quartique gauche Σ, une droite c, neuf droites λ, neuf droites μ et neuf coniques ε; 2° comme éléments doubles, une droite d.

La surface S_4 peut se rapprocher de la surface S_8 étudiée par M. Stuyvaert (*).

Nous remercions M. Neuberg des renseignements dont il nous a honoré pour la rédaction de ce travail.

Mons, 9 janvier 1907.

(*) *Étude de quelques surfaces algébriques engendrées par des courbes du second et du troisième ordre.* Gand, 1902.

Digitized by Google

Étude de l'éthylate sodique (*); par Oechsner de Coninck, professeur, et Chauvenet, préparateur à l'Université de Montpellier.

L'éthylate de sodium que nous avons employé dans nos expériences était cristallisé avec deux molécules d'alcool. Dans plusieurs réactions, toutefois, nous avons employé de l'éthylate qui ne renfermait pas d'alcool (*éthylate absolu*).

Pyrogénation. — Elle a été effectuée au rouge vif dans un appareil de Lacoste modifié; nous avons recueilli un mélange d'éthylène, d'acétylène et d'hydrogène.

Action des oxydants. — Nous avons fait agir un grand nombre d'oxydants (chlore, acide chromique, mélange chromique, $MnO^2 + SO^4H^2$, acide azotique, etc.).

Le chlore donne de l'aldéhyde et de l'acide acétique, comme l'avait déjà remarqué Wanklyn; mais, dans les conditions de notre expérience, nous avons obtenu un peu d'acide monochloracétique.

L'acide azotique donne de l'éther nitreux, puis combure l'éthylate, car, à la fin, on recueille CO^2 (mélangé avec Az^2O^4 qui s'est dégagé tout d'abord).

Les autres oxydants ont fourni aldéhyde et acide acétique. Nous proposons de représenter cette réaction par l'équation

$$2(CH^3 - CH^2 . ONa) + 2O = Na^2O + H^2O + 2(CH^3 - CHO).$$

(*) Institut de chimie. Montpellier.

Digitized by Google

Acide chlorhydrique. — HCl a produit du chlorure d'éthyle, à côté d'une certaine quantité d'alcool ayant échappé à la réaction.

Acide sulfurique. — Formation d'oxyde d'éthyle, d'acide sulfovinique et, si l'on prolonge la réaction, d'un peu d'éthylène.

Acides organiques. — Nous avons fait agir les acides acétique, formique, oxalique, benzoïque. Nous avons obtenu les éthers éthyliques correspondants. Dans l'expérience avec l'acide benzoïque, il nous a fallu ajouter un peu d'acide chlorhydrique, pour élever le rendement en benzoate d'éthyle.

Action des éthers. — Nous avons étudié l'action du benzoate d'éthyle; il se forme un grand nombre de produits, parmi lesquels nous avons caractérisé de l'oxyde d'éthyle et du benzoate de sodium

$$C^6H^5 - CO^2C^2H^5 + C^2H^5 . ONa = C^6H^5 . CO^2Na + (C^2H^5)^2O.$$

Nous continuons ces recherches.

Montpellier, 20 décembre 1906.

—

Sur un mode de formation de l'hydrate ferrique colloïdal (*); par W. Oechsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier.

J'ai étudié, à diverses reprises, les divers modes de formation du salicylate de fer; ainsi, j'ai traité des solutions aqueuses, de concentrations variées, d'acide salicylique, par le chlorure, le sulfate, l'acétate ferriques.

(*) Institut de chimie. Montpellier.

Digitized by Google

Quelques-unes de ces solutions ont été examinées immédiatement; d'autres ont été abandonnées dans une salle de mon service.

En examinant, de temps à autre, une solution que j'avais obtenue en traitant l'acide salicylique par une solution étendue d'acétate ferrique, j'ai pu constater que la liqueur renfermait, au bout de plusieurs mois, de l'hydrate ferrique colloïdal. Les propriétés de cette solution étaient les mêmes que celles de la solution d'hydrate ferrique obtenue par dialyse.

L'hydrate colloïdal que j'ai eu l'occasion d'observer s'est polymérisé et condensé peu à peu en un hydrate polyferrique, dont je n'ai pu déterminer la grandeur moléculaire.

Montpellier, 16 décembre 1906.

Recherches sur la substitution métallique (quatrième communication); par le Dr A.-J.-J. Vandevelde, directeur du Laboratoire de la ville de Gand, professeur de chimie générale à l'Institut supérieur de brasserie de Gand.

L'action des électrolytes acides sur la substitution métallique du cuivre par le zinc n'a, dans la communication (*) que j'ai présentée à l'Académie, en collaboration avec C.-E. Wasteels, été étudiée que dans un seul cas, celui du sulfate en présence de l'acide sulfurique. J'ai

(*) A.-J.-J. Vandevelde et C.-E. Wasteels, *Recherches sur la substitution métallique.* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], troisième communication, 1905, pp. 461-512.)

Digitized by Google

tenu à compléter nos observations antérieures sur cet objet en étudiant deux autres cas, notamment la substitution du zinc au cuivre dans le chlorure de cuivre en présence d'acide chlorhydrique, et dans le nitrate de cuivre en présence d'acide nitrique.

Afin de pouvoir comparer mes nouveaux résultats avec ceux qui ont été obtenus précédemment, j'ai opéré dans des conditions identiques, tant au point de vue de la concentration de l'ion cuivre et de la concentration moléculaire des acides qu'au point de vue du mode opératoire. Les solutions cuivriques contenaient donc 1.02 GV °/₀ de cuivre, et des quantités d'acide correspondant à 0, $^{1N}/_{10}$, $^{2N}/_{10}$, $^{3N}/_{10}$ et $^{4N}/_{10}$. Vingt fragments égaux (3 centim.) de zinc pur, pesant ensemble environ 12gr5, ont été déposés, deux à la fois, au fond de chacun des vases d'une série de dix, chaque vase contenant 25 centimètres cubes de solution cuivrique (*). La perte de poids du zinc permet dans ce cas de se rendre compte de la marche du phénomène, étudié à la température constante de 25°C.

I. — Chlorure de cuivre.

J'ai employé une solution aqueuse de chlorure de cuivre à 2.16 GV °/₀, de $CuCl_2$, correspondant à 1.02 GV °/₀ de cuivre. Les cinq solutions étudiées contenaient les quantités suivantes d'acide chlorhydrique : 0, — 0.365 GV °/₀ ($^{N}/_{10}$), — 0.730 GV °/₀ ($^{2N}/_{10}$), — 1.095 GV °/₀ ($^{3N}/_{10}$), — 1.460 GV °/₀ ($^{4N}/_{10}$).

(*) Dans les essais qui suivent, le volume de liquide a été employé proportionnellement au poids exact de zinc pesé, dans le rapport de 12gr5 de zinc pour 250 centimètres cubes de solution cuivrique.

Digitized by Google

L'addition de chlorure de sodium à la solution de sulfate de cuivre (*) accélère notablement au début la vitesse réactionnelle; après quelques heures, la vitesse devient plus grande dans la solution de sulfate de cuivre pure que dans la solution de sulfate de cuivre additionnée de chlorure de cuivre. Ce fait permet de prévoir la marche de la réaction dans un milieu de chlorure de cuivre. En effet, on constate une vitesse considérable au début, et dans les stades subséquents, dans la solution de chlorure une vitesse moindre que dans celle du sulfate.

Voici quelles étaient les valeurs obtenues pour le sulfate de cuivre et pour le sulfate de cuivre contenant en même temps 2.2 °/₀, 4.4 °/₀ et 6.6 °/₀ de chlorure de sodium :

Temps en heures.	Perte de poids du zinc en pour-cent.			
	$CuSO_4$ seul.	$CuSO_4$ et 2.2 °/₀ NaCl.	$CuSO_4$ et 4.4 °/₀ NaCl.	$CuSO_4$ et 6.6 °/₀ NaCl.
1	8.87	14.04	16.68	16.27
2	15.15	20.00	20.71	20.68
3	17.74	20.53	21.35	21.42
4	20.36	21.05	21.78	22.25
5	24.67	21.57	22.01	24.68
6	26.36	22.87	22.86	25.24
16	36.23	26.52	25.42	26.96

(*) *Loc cit.*, p. 483.

Digitized by Google

Dans les mêmes conditions expérimentales, j'ai trouvé pour le chlorure de cuivre les résultats suivants :

Solution : $CuCl_2 = 2.16$ GV °/₀; $HCl = 0$.

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	11,8375	9,7871	2,0504	
	2	11,7775	9,8214	1,9561	
	2	23,6150	19,6085	4,0065	16.96
2	1	11,8222	9,3336	2,4886	
	2	11,7315	9,2208	2,5107	
	2	23,5537	18,5544	4,9993	21.22
3	1	11,7373	9,0914	2,6459	
	2	11,8847	9,1786	2,7061	
	2	23,6220	18,2700	5,3520	22.66
4	1	11,7348	8,9980	2,7368	
	2	11,7694	9,0555	2,7139	
	2	23,5042	18,0535	5,4507	23.19
5	1	11,7920	8,9719	2,8201	
	2	11,7551	8,9768	2,7783	
	2	23,5471	17,9487	5,5984	23.77
6	1	11,7543	8,8150	2,9393	
	2	11,7789	8,8714	2,9065	
	2	23,5332	17,6864	5,8468	24.84
16	1	11,7814	8,5369	3,2445	
	2	11,8673	8,6357	3,2316	
	2	23,6487	17,1726	6,4761	27.38

Digitized by Google

La marche de la réaction est absolument comparable à celle que l'on observe pour la solution de sulfate de cuivre contenant 6.6 GV °/₀ de chlorure de sodium.

L'examen détaillé du précipité ainsi que du liquide a été fait sur les produits de réaction de deux séries, c'est-à-dire sur 500 centimètres cubes de solution de chlorure cuivrique à 1.02 GV °/₀ de cuivre métallique, et contenant par conséquent 5gr10 de cuivre en dissolution.

Solution : $CuCl_2$ = 2.16 GV °/₀; 500 centimètres cubes.

Temps en heures.	Perte de poids du zinc.	Analyse du précipité.		Analyse du filtrat.	
		Zinc.	Cuivre.	Zinc.	Cuivre.
0	0	0	0	0	5,100
1	4,0065	0,157	3,740	4,010	1,358
2	4,9993	0,251	4,574	4,880	0,520
3	5,3520	0,268	4,911	4,828	0,184
4	5,4507	0,294	4,941	5,094	0,160
5	5,5984	0,433	4,972	5,212	0,120
6	5,8468	0,805	5,011	5,282	0,082
16	6,4761	1,248	5,036	5,022	0,058

Digitized by Google

Temps en heures.	Poids du précipité.	Poids du cuivre dans le précipité.	Poids des combinaisons zinciques.	Poids du zinc.	RAPPORT.
1	4,160	3,740	0,420	0,157	$\frac{420}{157} = 2.68$
2	5,271	4,574	0,696	0,251	$\frac{696}{251} = 2.77$
3	5,676	4,911	0,765	0,268	$\frac{765}{268} = 2.86$
4	5,828	4,941	0,887	0,294	$\frac{887}{294} = 3.03$
5	6,189	4,972	1,217	0,433	$\frac{1217}{433} = 2.81$
6	6,649	5,011	1,638	0,805	$\frac{1638}{805} = 2.03$
16	7,588	5,036	2,552	1,248	$\frac{2552}{1248} = 2.04$

Le rapport $\frac{ZnO.ZnCl_2}{2Zn}$ étant de $\frac{218}{131} = 1.66$ et $\frac{ZnO.10ZnCl_2}{11Zn}$ étant de $\frac{1446.5}{720.5} = 2.01$, on constate que la proportion de chlorure de zinc dans le précipité est parfois fort élevée, notamment au commencement; il se produit par conséquent un sel très peu basique. A partir de la sixième heure, la proportion d'oxyde de zinc augmente de manière à former un sel dont la composition se rapproche de $ZnO.10ZnCl_2$.

Les résultats de mes recherches sur l'action de l'acide

Digitized by Google

chlorhydrique en présence du chlorure de cuivre sont réunis dans les tableaux suivants :

Solution : $CuCl_2 = 2.16$ GV °/₀; $HCl = 0.365$ GV °/₀ ($^N/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	11,7746	9,5714	2,2032	
	2	11,8455	9,6139	2,2316	
	2	23,6201	19,1853	4,4348	18.77
2	1	11,7306	8,8835	2,8471	
	2	11,7790	9,0369	2,7421	
	2	23,5096	17,9204	5,5892	23.77
3	1	11,7684	8,6432	3,1252	
	2	11,8003	8,6967	3,1036	
	2	23,5687	17,3399	6,2288	26.43
4	1	11,6980	8,3516	3,3464	
	2	11,7114	8,3177	3,3937	
	2	23,4094	16,6693	6,7401	28.79
5	1	11,7162	8,2036	3,5126	
	2	11,8281	8,4793	3,3488	
	2	23,5443	16,6829	6,8614	29.14
6	1	11,7768	8,2056	3,5712	
	2	11,7567	8,1034	3,6533	
	2	23,5335	16,3090	7,2245	30.69
16	1	11,8082	7,5614	4,2468	
	2	11,8014	7,4977	4,3037	
	2	23,6096	15,0591	8,5505	36.21

Digitized by Google

Solution : $CuCl_2$ = 2.16 GV °/₀; HCl = 0.730 GV °/₀ ($^{2N}/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	11,4914	8,9333	2,5581	
	2	11,4929	8,9114	2,5815	
	2	22,9843	17,8447	5,1396	22.37
2	1	11,4939	7,3682	4,1257	
	2	11,4965	7,4480	4,0485	
	2	22,9904	14,8162	8,1742	35.55
3	1	11,4979	7,2249	4,2730	
	2	11,4999	7,1394	4,3605	
	2	22,9978	14,3643	8,6335	37.54
4	1	11,5146	7,0849	4,4297	
	2	11,5010	7,0091	4,4919	
	2	23,0156	14,0940	8,9216	38.76
5	1	11,5014	6,9061	4,5953	
	2	11,4996	6,9159	4,5837	
	2	23,0010	13,8220	9,1790	39.91
6	1	11,4855	6,8184	4,6671	
	2	11,5204	6,8614	4,6590	
	2	23,0059	13,6798	9,3261	40.38
16	1	11,7771	6,4563	5,3208	
	2	11,7525	6,5078	5,2447	
	2	23,5296	12,9641	10,5655	44.90

Digitized by Google

Solution : $CuCl_2 = 2.16$ GV °/₀ ; $HCl = 1.095$ GV °/₀ ($^{3N}/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	11,4570	7,9750	3,4820	
	2	11,5170	7,8580	3,6590	
	2	22,9740	15,8330	7,1410	31.09
2	1	11,5153	6,4010	5,1143	
	2	11,5422	6,4714	5,0708	
	2	23,0575	12,8724	10,1851	44.17
3	1	11,4549	6,2452	5,2097	
	2	11,4979	6,2914	5,2065	
	2	22,9528	12,5366	10,4162	45.38
4	1	11,5250	6,1961	5,3289	
	2	11,5562	6.2271	5,3291	
	2	23,0812	12,4232	10,6580	46.17
5	1	11,5014	6,0337	5,4677	
	2	11,4739	5,9799	5,4940	
	2	22,9753	12,0136	10,9617	47.71
6	1	11,4901	5,8858	5,6043	
	2	11,5144	5,9543	5,5601	
	2	23,0045	11,8401	11,1644	48.53
16	1	11,7942	5,3328	6,4614	
	2	11,9166	5,5119	6,4047	
	2	23,7108	10,8447	12,8661	54.22

Digitized by Google

Solution : $CuCl_2 = 2.16$ GV °/₀ ; $HCl = 1.460$ GV °/₀ ($^{4N}/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	12,4771	7,1863	5,2908	
	2	12,5663	7,1594	5,4069	
	2	25,0434	14,3457	10,6977	42.72
2	1	12,5604	6,4996	6,0608	
	2	12,6667	6,6014	6,0653	
	2	25,2271	13,1010	12,1261	48.07
3	1	12,5067	6,3714	6,1353	
	2	12,5894	6,1467	6,1427	
	2	25,0961	12,8181	12,2780	48.92
4	1	12,5990	6,2782	6,3208	
	2	12,5971	6,3160	6,2811	
	2	25,1961	12,5942	12,6019	50.01
5	1	12,5760	6,2092	6,3668	
	2	12,5858	6,2862	6,2996	
	2	25,1618	12,4954	12,6664	50.34
6	1	12,6714	6,1997	6,4717	
	2	12,6495	6,1639	6,4856	
	2	25,3209	12,3636	12,9573	51.17
16	1	12,6684	5,4047	7,2637	
	2	12,6414	5,7242	6,9172	
	2	25,3098	11,1289	14,1809	56.03

Digitized by Google

Les valeurs centésimales représentant la perte de poids du zinc dans le cas des solutions de chlorure de cuivre sont réunies dans le tableau suivant :

Temps en heures.	Acide 0.	Acide N/10.	Acide 2N/10.	Acide 3N/10.	Acide 4N/10.
1	16,96	18,77	22,37	31,09	42,72
2	21,22	23,77	35,55	44,17	48,07
3	22,66	26,43	37,54	45,38	48,92
4	23,19	28,79	38,76	46,17	50,01
5	23,77	29,14	39,91	47,71	50,34
6	24,84	30,69	40,38	48,53	51,17
16	27,38	36,21	44,90	54,22	56,03

Ces chiffres démontrent que dans le cas de la solution de chlorure, la substitution du zinc au cuivre se fait dans le temps considéré avec une vitesse qui est proportionnelle à la concentration de l'acide chlorhydrique présent dans la solution. Je rappellerai ici que cette règle n'est pas générale; ainsi pour le système sulfate de cuivre et acide sulfurique, la diminution du poids du zinc est moindre à la seizième heure dans la solution acide N/10 que dans la solution non acide.

Nous verrons plus loin à propos de la solution du nitrate de cuivre que ce sel se comporte, dans le phénomène de la substitution, d'une manière tout autre que le chlorure et que les résultats observés se rapprochent plutôt de ceux que donne le sulfate.

Digitized by Google

II. — Nitrate de cuivre.

La solution de nitrate de cuivre a été préparée, au moyen d'un produit purifié, de manière à présenter une concentration en cuivre de 1.02 GV °/₀ comme dans les solutions précédentes de sulfate et de chlorure, soit à une concentration de 2.24 GV °/₀ de $Cu(NO_3)_2$. Les cinq solutions étudiées contenaient les quantités suivantes d'acide nitrique : 0, — 0.63 GV °/₀ ($^N/_{10}$), — 1.26 GV °/₀ ($^{2N}/_{10}$), — 1.89 GV °/₀ ($^{3N}/_{10}$), — 2.52 GV °/₀ ($^{4N}/_{10}$).

Comme dans les cas précédents, les résultats obtenus se trouvent réunis dans les tableaux suivants :

Solution : $Cu(NO_3)_2$ = 2.24 GV °/₀; HNO_3 = 0.

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	12,1276	11,8358	0,2918	
	2	12,1408	11,8938	0,2470	
	2	24,2684	23,7296	0,5388	2.22
2	1	12,1274	11,5631	0,5643	
	2	12,1765	11,6714	0,5051	
	2	24,3039	23,2345	1,0694	4.40
3	1	12,1659	11,3326	0,8333	
	2	12,1548	11,4414	0,7134	
	2	24,3207	22,7740	1,5467	6.36

Digitized by Google

Solution : $Cu(NO_3)_2 = 2.24$ GV °/₀; $HNO_3 = 0$ (*suite*).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
4	1	12,1314	11,0243	1,1071	
	2	12,1798	11,0520	1,1278	
	2	24,3112	22,0763	2,2349	9.19
5	1	12,1561	10,8891	1,2670	
	2	12,1939	10,8974	1,2965	
	2	24,3500	21,7865	2,5635	10.53
6	1	12,1654	10,6255	1,5399	
	2	12,1529	10,6757	1,4772	
	2	24,3183	21,3012	3,0171	12.41
16	1	12,1518	8,9353	3,2165	
	2	12,1632	8,6066	3,5566	
	2	24,3150	17,5419	6,7731	27.85

L'examen détaillé du précipité, ainsi que du liquide filtré, a été fait sur les produits de réaction de deux séries, c'est-à-dire sur 500 centimètres cubes de solution de nitrate de cuivre, à 1.02 GV °/₀ de cuivre métallique, et contenant par conséquent $5^{gr}10$ de cuivre en dissolution.

Digitized by Google

Solution : Cu $(NO_{3/2})$ = 2.24 GV °/₀ ; 500 centimètres cubes.

Temps en heures.	Perte de poids du zinc.	Analyse du précipité.		Analyse du filtrat.	
		Zinc.	Cuivre.	Zinc.	Cuivre.
0	0	0	0	0	5,100
1	0,5388	0	0,678	0,609	4,516
2	1,0694	0,176	1,358	1,141	3,828
3	1,5467	0,304	1,799	1,350	3,280
4	2,2349	0,553	2,479	1,852	2,612
5	2,5635	0,699	2,834	2,100	2,244
6	3,0171	0,901	3,142	2,482	1,968
16	6,7731	3,305	4,301	3,812	0,780

Temps en heures.	Poids du précipité.	Poids du cuivre dans le précipité.	Poids des combinaisons zinciques.	Poids du zinc.	Rapport.
1	0,684	0,678	0,006	—	--
2	1,782	1,358	0,424	0,176	$\frac{424}{176} = 2.4$
3	2,699	1,799	0,900	0,304	$\frac{900}{304} = 2.9$
4	3,903	2,479	1,424	0,553	$\frac{1424}{553} = 2.6$
5	4,576	2,834	1,742	0,699	$\frac{1742}{699} = 2.5$
6	5,476	3,142	2,334	0,901	$\frac{2334}{901} = 2.6$
16	11,735	4,301	7,434	3,305	$\frac{7434}{3305} = 2.2$

Digitized by Google

Le précipité global contient des nitrates, ainsi qu'il est facile de le constater par simple calcination. Au début de la substitution, notamment pendant la première heure, la formation de sel basique est presque nulle, le poids du précipité correspondant presque exactement au poids du cuivre, dosé analytiquement.

Le rapport des quantités des combinaisons zinciques et du zinc contenues dans le précipité indique d'abord que la composition du nitrate basique de zinc varie d'après la durée de la réaction, ensuite que la quantité de base présente est plus forte que dans le cas de la solution du chlorure et moindre que dans le cas de la solution de sulfate.

Les sels $ZnO . Zn(NO_3)_2$, $ZnO . 2Zn(NO_3)_2$, $ZnO . 3Zn(NO_3)_2$ et $ZnO . 10Zn(NO_3)_2$ conduisent à des rapports qui s'élèvent respectivement à $\frac{2708}{1308} = 2.07$, $\frac{4602}{1962} = 2.35$, $\frac{6496}{2616} = 2.48$, $\frac{19754}{7194} = 2.75$. La comparaison de ces rapports calculés avec les rapports observés montre que le sel basique contient relativement peu de base et beaucoup de sel, contrairement à ce qui s'observe dans le cas du sulfate (*). En effet, le sel $2ZnO.Zn(NO_3)_2$ conduit à un rapport de $\frac{3522}{1962} = 1.79$ beaucoup plus faible que les rapports obtenus. Vers la troisième heure de la réaction, le nitrate, qui précipite en même temps que le cuivre métallique, est même très faiblement basique.

(*) A.-J.-J. Vandevelde et C.-E. Wasteels, *Recherches sur la substitution métallique.* Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], deuxième communication, 1904, p. 353.)

Digitized by Google

En présence de l'acide nitrique, les résultats obtenus sont les suivants :

Solution : $Cu(NO_3)_2 = 2.24$ GV °/₀ ;
$HNO_3 = 0.63$ GV °/₀ ($^N/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	11,6753	11,0927	0,5826	
	2	12,0141	11,4702	0,5439	
	2	23,6894	22,5629	1,1265	4.75
2	1	11,9814	11,0914	0,8914	
	2	11,6423	10,8615	0,7808	
	2	23,6237	21,9529	1,6708	7.07
3	1	11,5940	10,4082	1,1858	
	2	11,5935	10,3216	1,2719	
	2	23,1875	20,7298	2,4577	10.59
4	1	11,6475	10,0075	1,6400	
	2	11,6214	10,0789	1,5425	
	2	23,2689	20,0864	3,1825	13.68
5	1	11,6220	9,6609	1,9611	
	2	11,6092	9,6014	2,0078	
	2	23,2312	19,2623	3,9689	17.08
6	1	11,5852	9,3062	2,2790	
	2	11,6555	9,4914	2,1641	
	2	23,2407	18,7976	4,4431	19.08
16	1	11,5416	7,7962	3,7454	
	2	11,6214	7,8057	3,8157	
	2	23,1630	15,6019	7,5611	32.64

Digitized by Google

Solution : $Cu(NO_3)_2 = 2.24$ GV %;
$HNO_3 = 1.26$ GV % ($^{2N}/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en %.
1	1	11,6214	10,8273	0,7941	
	2	11,9314	11,2899	0,6415	
	2	23,5528	22,1172	1,4356	6.09
2	1	11,6272	10,5983	1,0289	
	2	11,6598	10,7206	0,9392	
	2	23,2870	21,3189	1,9681	8.45
3	1	11,6514	10,2151	1,4363	
	2	11,6435	10,3979	1,2456	
	2	23,2949	20,6130	2,6819	11.52
4	1	11,6352	10,1149	1,5203	
	2	11,6563	10,1389	1,5174	
	2	23,2915	20,2538	3,0377	13.04
5	1	11,8920	9,9726	1,9194	
	2	11,9695	9,9139	2,0556	
	2	23,8615	19,8865	3,9750	16.65
6	1	11,6339	9,4515	2,1824	
	2	11,6190	9,4040	2,2150	
	2	23,2529	18,8555	4,3974	18.91
16	1	11,5755	8,2980	3,2775	
	2	11,6030	8,1160	3,4870	
	2	23,1785	16,4140	6,7645	29.18

Digitized by Google

Solution : $Cu(NO_3)_2$ = 2.24 GV %;
HNO_3 = 1.89 GV % ($^{3N}/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en %.
1	1	12,4700	11,2846	1,1854	
	2	12,1435	10,9789	1,1646	
	2	24,6135	22,2635	2,3500	9.54
2	1	11,6318	10,1635	1,4683	
	2	11,6205	10,1214	1,4991	
	2	23,2523	20,2849	2,9674	12.76
3	1	11,6542	10,0218	1,6324	
	2	11,6548	10,0514	1,6034	
	2	23,3090	20,0732	3,2358	13.88
4	1	12,1799	10,4214	1,7585	
	2	12,0805	10,2559	1,8246	
	2	24,2604	20,6773	3,5831	14.77
5	1	11,9853	9,8801	2,1052	
	2	11,8751	9,9156	1,9595	
	2	23,8604	19,7957	4,0647	17.04
6	1	11,6114	9,4538	2,1576	
	2	11,5918	9,4316	2,1602	
	2	23,2032	18,8854	4,3178	18.18
16	1	11,9561	8,4543	3,5018	
	2	12,0528	8,4239	3,6289	
	2	24,0089	16,8782	7,1307	29.77

Digitized by Google

Solution : $Cu(NO_3)_2$ = 2.24 GV °/₀;
HNO_3 = 2.52 GV °/₀ ($^{4N}/_{10}$).

Temps en heures.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte du poids du zinc	
		avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	1	12,2670	10,9852	1,2818	
	2	12,2648	11,0296	1,2352	
	2	24,5318	22,0148	2,5170	10.26
2	1	11.6142	9,9459	1,6683	
	2	11,0095	10,0304	1,5791	
	2	23,2237	19,9763	3,2474	13.98
3	1	11,6083	9,8730	1,7353	
	2	11,6314	9,8188	1,8126	
	2	23,2397	19,6918	3,5479	15.26
4	1	12,0313	9,6536	2,3777	
	2	11,9473	9,8073	2,1400	
	2	23,9786	19,4609	4,5177	18.84
5	1	11,9198	9,5537	2,3661	
	2	11,8562	9,5451	2,3111	
	2	23.7760	19,0988	4,6772	19.67
6	1	11,5929	9,2187	2,3742	
	2	11.6216	9,2395	2,3821	
	2	23,2145	18,4582	4,7563	20.48
16	1	11,8229	7,9814	3,8415	
	2	11,9463	7,8675	4,0788	
	2	23,7692	15,8489	7,9203	33.32

Digitized by Google

Les valeurs centésimales représentant la perte de poids du zinc dans le cas des solutions de nitrate de cuivre sont réunies dans le tableau suivant :

Temps en heures.	Acide 0.	Acide N/10.	Acide 2N/10.	Acide 3N/10.	Acide 4N/10.
1	2,22	4,75	6,09	9,54	10,26
2	4,40	7,07	8,45	12,76	13,98
3	6,36	10,59	11,52	13,88	15,26
4	9,19	13,68	13,04	14,77	18,84
5	10,53	17,08	16,65	17,04	19,67
6	12,41	19,08	18,91	18,18	20,48
16	27,85	32,64	29,18	29,77	33,32

L'inspection de ces chiffres montre que la substitution du cuivre par le zinc est considérablement diminuée dans la solution du nitrate de cuivre, tant dans la solution acide que dans la solution non acide. De plus, l'acide nitrique exerce aussi une influence beaucoup moins importante que dans les cas précédents; si au début de la réaction, la vitesse réactionnelle est sensiblement proportionnelle à la concentration de l'acide, il n'en est plus de même après un nombre d'heures très restreint. Comme pour le sulfate de cuivre, nous observons aussi que le maximum de perte de zinc ne correspond pas au maximum de concentration de l'acide.

Afin de mieux pouvoir comparer les chiffres obtenus pour les trois sels étudiés, j'ai réuni, en un tableau général, l'ensemble de mes résultats.

Digitized by Google

Valeurs centésimales de la perte de poids du zinc.

Temps en heures.	Acide = 0.			Acide = N/10.			Acide = 2N/10.			Acide = 3N/10.			Acide = 4N/10.		
	$CuCl_2$.	$CuSO_4$	$Cu(NO_3)_2$.	$CuCl_2$.	$CuSO_4$.	$Cu(NO_3)_2$.	$CuCl_2$.	$CuSO_4$.	$Cu(NO_3)_2$.	$CuCl_2$.	$CuSO_4$.	$Cu(NO_3)_2$	C Cl_2.	$CuSO_4$.	$Cu(NO_3)_2$.
1	16.96	8.87	2.22	18.77	17.10	4.75	22.37	21.67	6.09	31.09	31.45	9.54	42.72	44.28	10.26
2	21.22	15.15	4.40	23.77	22.84	7.07	35.55	33.39	8.45	44.17	39.09	12.76	48.07	47.57	13.98
3	22.66	17.74	6.36	26.43	24.90	10.59	37.54	34.55	11.52	45.38	41.35	13.88	48.92	49.93	15.26
4	23.19	20.36	9.19	28.79	28.25	13.68	38.76	35.34	13.04	46.17	41.87	14.77	50.01	50.03	18.84
5	23.77	24.67	10.53	29.14	28.37	17.08	39.91	35.85	16.65	47.71	42.45	17.04	50.34	50.21	19.67
6	24.84	26.36	12.41	30.69	28.79	19.08	40.38	36.24	18.91	48.53	42.68	18.18	51.17	50.31	20.48
16	27.38	36.23	27.85	36.21	31.14	32.64	44.90	37.63	29.18	54.22	44.61	29.77	56.03	51.08	33.32

Digitized by Google

Ce tableau est plus éloquent qu'une longue série de conclusions; je puis par conséquent être très bref. J'attire l'attention : 1° sur l'influence considérable que peut exercer sur le phénomène général de la substitution dans des solutions qui présentent toutes la même concentration métallique, l'ion acide, surtout dans les stades initiaux de la réaction; 2° sur le fait que dans la solution de chlorure seulement, la vitesse réactionnelle est proportionnelle à la concentration de l'acide, tandis que pour le sulfate et le nitrate, on rencontre un maximum de vitesse qui ne correspond pas à la concentration maximale de l'acide.

III. — Dissolution du zinc dans les acides.

J'ai, dans une communication précédente (*), eu l'occasion de rappeler brièvement les travaux qui avaient été publiés sur l'action de l'acide sulfurique sur le zinc, notamment au point de vue de l'importance de la période d'induction au début de l'attaque du métal, importance que W. Spring et E. Van Aubel ont signalée les premiers.

J'ai, dans la même communication, étudié, dans les conditions de mes expériences, la vitesse de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique, afin de déterminer le rôle de l'acide seul et son rôle au sein du liquide de substitution. Un simple calcul a permis d'établir la part à attribuer à l'action du sulfate de cuivre sur le zinc, abstraction faite de l'acide; ce calcul a permis d'arriver à certaines conclusions intéressantes qui m'ont engagé à

(*) *Loc. cit.*, troisième communication, p. 494.

Digitized by Google

faire une recherche analogue avec l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique. Si la dissolution métallique doit se faire de manière simple dans les acides sulfurique (dilué) et chlorhydrique, il ne peut plus en être de même pour l'acide nitrique même dilué, dont le caractère oxydant a certainement une influence sur le dégagement de l'hydrogène, sur l'oxydation de cet hydrogène et, par suite, sur la dissolution du métal.

C'est pourquoi j'ai fait agir, parallèlement, le zinc en quantité de 12gr5 environ sur 250 centimètres cubes de solutions d'acides, une, deux, trois et quatre fois décimenormales, au moyen du même dispositif que celui qui avait servi à étudier les solutions cuivriques.

A. — Acide chlorhydrique.

Solution d'acide chlorhydrique $^{N}/_{10}$ = 0.365 GV %.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en %.
1	12,6425	12,6389	0,0036	0.02
2	12,6195	12,5723	0,0472	0.37
3	12,7051	12,6514	0,0537	0.42
4	12,6871	12,5669	0,1202	0.94
5	12,5958	12,3569	0,2389	1.89
6	12,6389	12,3414	0,2965	2.34
16	12,5627	11,8252	0,7375	5.87

Digitized by Google

Solution d'acide chlorhydrique $^{2N}/_{10}$ = 0.730 GV °/₀.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	12,6279	12,5732	0,0547	0.43
2	12,6859	12,1714	0,5145	4.05
3	12,6512	11,7766	0,8746	6.90
4	12,6718	11,3314	1,3404	10.57
5	12,7158	11,2687	1,4471	11.38
6	12,5732	10,9899	1,5833	12.59
16	12,6355	10,9969	1,6386	12.97

Solution d'acide chlorhydrique $^{3N}/_{10}$ = 1.095 GV °/₀.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction	en grammes.	en °/₀.
1	12,5758	12,0466	0,5292	4.20
2	12,6562	10,8890	1,7672	13.96
3	12,7115	10,5248	2,1867	17.22
4	12,6123	10,2594	2,3529	18.65
5	12,5714	10,1778	2,3936	19.04
6	12,1814	9,7592	2,4222	19.88
16	12,7085	10,2249	2,4836	19.54

Digitized by Google

Solution d'acide chlorhydrique $^{4N}/_{10}$ = 1.460 GV °/₀.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction.	en grammes	en °/₀.
1	12,6314	11,4084	1,2230	9.68
2	12,6851	9,6418	3,0433	23.99
3	12,6692	9,5051	3,1641	24.97
4	12,6459	9,4318	3,2141	25.41
5	12,6071	9,3544	3,2527	25.80
6	12,3844	9,1276	3,2568	26.13
16	12,6936	9,3814	3,3122	26.09

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour l'acide chlorhydrique :

Temps en heures.	Pertes centésimales de poids du zinc.			
	$^{N}/_{10}$.	$^{2N}/_{10}$.	$^{3N}/_{10}$.	$^{4N}/_{10}$.
1	0.02	0.43	4.20	9.68
2	0.37	4.05	13.96	23.99
3	0.42	6.90	17.22	24.97
4	0.94	10.57	18.65	25.41
5	1.89	11.38	19.04	25.80
6	2.34	12.59	19.88	26.13
16	5.87	12.97	19.54	26.09

Il est facile de constater que pour l'acide chlorhydrique la période d'induction est plus longue que pour l'acide sulfurique, dans les quatre concentrations employées, et

Digitized by Google

que la prolongation de la période d'induction exerce son action sur la vitesse de dissolution du métal, cette vitesse se maintenant encore, à la seizième heure, inférieure à celle que l'on observe pour la solution de l'acide sulfurique.

B. — Acide nitrique.

Solution d'acide nitrique $^{N}/_{10}$ = 0.63 GV °/₀.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	12,1914	12,1077	0,0837	0.68
2	12,2223	12,0756	0,1467	1.20
3	11,9419	11,7514	0,1905	1.59
4	11,8550	11,6593	0,1957	1.65
5	12,1526	11,9206	0,2320	1.90
6	12,2096	11,9279	0,2312	2.30
16	12,0514	11,6318	0,4196	3.49

Solution d'acide nitrique $^{2N}/_{10}$ = 1.26 GV °/₀.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	12,2714	11,9990	0,2724	2.22
2	12,2325	11,8673	0,3952	3.22
3	12,2128	11,7214	0,4914	4.02
4	11,8079	11,2947	0,5132	4.34
5	12.1121	11,5286	0,5835	4.81
6	12,2314	11,6429	0,6385	5.19
16	12,0318	11,0355	0,9963	8.28

Digitized by Google

Solution d'acide nitrique $^{3N}/_{10}$ = 1.89 GV °/₀.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	12,3473	11,8841	0,4632	3.75
2	12,2478	11,6038	0,6440	5.25
3	12,2322	11,4414	0,7908	6.46
4	11,8589	11,0121	0,8468	7.14
5	12,0277	11,1322	0,8955	7.44
6	12,3418	11,3169	1,0249	8.30
16	11,8793	10,3935	1,4858	12.50

Solution d'acide nitrique $^{4N}/_{10}$ = 2.52 GV °/₀.

Temps en heures.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant réaction.	après réaction.	en grammes.	en °/₀.
1	12,2918	11,6447	0,6471	5.26
2	12,2421	11,3438	0,8983	6.84
3	12,2783	11,2588	1,0195	8.30
4	11,8662	10,7225	1,1437	9.64
5	12,1414	10,8838	1,2576	10.35
6	12,1509	10,7805	1,3704	11.27
16	12,2053	10,2468	1,9585	16.04

Digitized by Google

Ces chiffres donnent une idée de l'intensité avec laquelle le zinc est attaqué dans les solutions acides, mais abstraction faite de l'acide. Au début de la réaction, tant pour le chlorure que pour le nitrate, de même que pour le sulfate que j'ai étudié autrefois (*) et dont je rappelle les données obtenues dans le même ordre d'idées, on constate une augmentation de la vitesse d'attaque du zinc.

Solution de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique.

Temps en heures.	Acide 0.	Acide N/10	Acide 2N/10.	Acide 3N/10.	Acide 4N/10.
1	8,87	17,05	20,85	25,94	28,84
2	15,15	22,24	27,72	22,70	22,90
3	17,74	24,16	24,66	22,46	23,74
4	20,36	27,08	23,88	22,44	23,11
5	24,67	26,29	23,15	23,80	22,95
6	26,36	25,77	23,24	22,91	22,95
16	36,23	25,06	24,15	23,85	23,29

Au fur et à mesure que la réaction avance, on voit le maximum se diriger du côté de la solution aqueuse pour y arriver à la sixième heure dans le cas du sulfate. Pour le chlorure ce maximum se trouve à la seizième heure dans la solution 3N/10 et pour le nitrate dans la solution N/10. En laissant de côté l action oxydante de l'acide nitrique qui doit certainement avoir une influence, on

(*) *Loc. cit.*, troisième communication, p. 503.

Digitized by Google

peut donc dire que l'ion acide exerce une influence prépondérante. Il est possible que dans des solutions très diluées, les trois acides et leurs sels correspondants conduisent aux mêmes résultats, ainsi que Kahlenberg et True (*) l'ont observé dans leurs recherches physiologiques sur la toxicité, lorsque les molécules sont toutes dissociées et que les ions H semblent alors exercer la même action, quand ils sont à la même concentration.

Mais dans mes recherches, il ne faut pas songer à utiliser des solutions aussi diluées, car la précipitation métallique serait trop peu importante et par suite difficilement dosable, et aussi effectuée en un temps trop restreint, et par suite entachée de causes d'erreur considérables.

L'ensemble de mes résultats permet de conclure que, pour les concentrations que j'ai étudiées, la période d'induction est le plus fortement réduite par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide sulfurique et enfin par l'acide nitrique. Cette règle n'est pas en rapport avec celle de la conductibilité électrique des acides, qui donne pour des solutions normales :

Acide chlorhydrique . . .	= 100
Acide nitrique	= 99.6
Acide sulfurique	= 65.1

Cette constatation que la vitesse de réaction n'est pas en relation simple avec la conductibilité électrique a

(*) L. Kahlenberg et R.-H. True, *On the toxic action of dissolved salts and their electrolytic dissociation*. (Bot. Gaz., 1896, t. XXII, p. 81.)

Digitized by Google

d'ailleurs été faite par Spring (*), en 1887, pour la dissolution des métaux dans les acides.

J'ajouterai que la formation des sels basiques, qui ne se produit pas de la même manière dans les solutions des trois sels, doit nécessairement avoir une influence sur la vitesse réactionnelle, puisque cette formation provoque une diminution variable de la concentration des ions acides dans le milieu de réaction.

IV. — Considérations sur la nature des solutions étudiées.

Au cours de mes recherches sur la substitution métallique, je me suis proposé de rechercher comment se comporteraient des solutions préparées avec des substances différentes, mais présentant les mêmes ions et en concentration identique. Il est certain qu'une solution préparée au moyen d'un mol de sulfate de cuivre et de deux mols de chlorure de sodium d'une part, et d'autre part au moyen d'un mol de chlorure de cuivre et d'un mol de sulfate de sodium, présente la même concentration en ions identiques.

J'ai préparé des solutions équimoléculaires contenant du sulfate de cuivre, du chlorure de cuivre, du chlorure de sodium et du sulfate de sodium, de manière que la

(*) W. Spring et E. Van Aubel, *Sur la vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides dans divers états de concentration et de température.* (Annales de chimie et de physique, 1887, 6e sér., t. II, pp. 505-554.)

Digitized by Google

concentration primitive en cuivre soit la même. Les solutions étudiées avaient la composition suivante :

Solution A : 500 centimètres cubes de solution, contenant 12gr8 $CuSO_4$ et 8gr6 NaCl, d'après $CuSO_4 + 2NaCl$.

Solution B : 500 centimètres cubes de solution contenant 10gr6 $CuCl_2$ et 11gr4 Na_2SO_4, d'après $CuCl_2 + Na_2SO_4$.

Chacune de ces solutions contient dans 500 centimètres cubes 5gr2 de cuivre; sur deux séries de dix récipients contenant par série 250 centimètres cubes de solution, j'ai fait agir environ 12gr5 de zinc, préparé comme dans les essais précédents.

L'équation $CuSO_4 + 2NaCl \rightleftarrows CuCl_2 + Na_2SO_4$ montre que les deux solutions contiennent qualitativement les mêmes ions; les concentrations sont trop concentrées pour permettre d'admettre à priori que les deux solutions contiennent le même nombre d'ions libres et soient identiques au point de vue de leur concentration en molions. Il résulte cependant des chiffres que j'ai obtenus que ces deux solutions, l'une de $CuSO_4 + 2NaCl$, l'autre de $CuCl_2 + Na_2SO_4$, semblent avoir la même constitution.

Dans le tableau suivant, je donne les chiffres obtenus pour deux séries au bout de quatre heures à 25° C., d'abord dans une solution de sulfate de cuivre (*), puis dans une solution de chlorure cuivrique, enfin dans

(*) A.-J.-J. Vandevelde et C.-E. Wasteels, *Recherches sur la substitution métallique.* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], troisième communication, nos 9-10, p. 465, 1905.)

Digitized by Google

les solutions A et B, les quatre solutions contenant la même quantité de cuivre.

SOLUTION.	Nombre de séries.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
		avant.	après.	en grammes.	en °/₀.
$CuSO_4$. . . .	2	24,3984	19,4312	4,9672	20.36
$CuCl_2$	2	23,5042	18,0535	5,4507	23.19
A) $CuSO_4 + 2NaCl$	2	24,3518	19,0920	5,2598	21.59
B) $CuCl_2 + Na_2SO_4$	2	24,2330	19,0190	5,2140	21.51

L'analyse du précipité de cuivre et de sulfate basique de zinc et du filtrat séparé du précipité a conduit aux valeurs suivantes :

SOLUTION.	Nombre de séries.	Poids du précipité.	Analyse du filtrat	
			Zinc.	Cuivre.
$CuSO_4$ . . .	2	5,4674	4,1976	0,7040
$CuCl_2$	2	5,8283	5,0940	0,1200
A) $CuSO_4 + 2NaCl$.	2	5,8328	6,4340	0,2500
B) $CuCl_2 + Na_2SO_4$.	2	5,8310	6,3200	0,2600

Il est facile de constater, d'abord, que dans les solutions $CuSO_4 + 2NaCl$ et $CuCl_2 + Na_2SO_4$ les réactions s'effectuent autrement que dans les solutions $CuSO_4$ et $CuCl_2$; la vitesse réactionnelle au bout du temps observé est comprise entre les vitesses obtenues pour les deux

Digitized by Google

solutions $CuSO_4$ et $CuCl_2$. Ensuite, les résultats obtenus pour les solutions $CuSO_4 + 2NaCl$ et $CuCl_2 + Na_2SO_4$ sont identiques, tant au point de vue de la vitesse de réaction que de la composition du précipité et du filtrat.

Cette identité ne peut s'expliquer qu'en admettant que ces deux solutions, préparées au moyen de produits différents, ont la même constitution : ou bien les solutions sont totalement ionisées et contiennent alors chacune le même nombre des ions Cu, Na, SO_4 et Cl, ou bien, ce qui semble plus probable, dans les conditions de la concentration, les solutions contiennent, à la suite de l'équilibre qui se produit entre les molécules des substances dissoutes et des substances qui se forment par la double décomposition, chacune le même nombre des molécules $CuSO_4$, NaCl, $CuCl_2$ et Na_2SO_4, et de plus le même nombre d'ions Cu, SO_4, Na et Cl provenant de la dissociation d'un certain nombre de molécules, donc le même nombre de molions. J'espère revenir plus tard sur ce point, à propos de déterminations électrolytiques.

Il était intéressant de compléter mes observations sur la substitution métallique par quelques essais de dissolution du zinc dans les acides, dans des conditions analogues. C'est ce que j'ai fait avec des solutions $^{4N}/_{10}$ acides contenant des sels, de manière à former les systèmes suivants :

$$H_2SO_4 + 2NaCl$$
$$2HCl + Na_2SO_4$$
$$H_2SO_4 + 2NaNO_3$$
$$2HNO_3 + Na_2SO_4$$
$$2HCl + 2NaNO_3$$
$$2HNO_3 + 2NaCl.$$

Digitized by Google

Les six solutions $^{4N}/_{10}$ acides avaient, pour 250 centimètres cubes, la composition suivante :

$H_2SO_4 + 2NaCl$	: 4gr90 d'acide	et	5gr85 de sel.
$2HCl + Na_2SO_4$	: 3gr65 —		7gr10 —
$H_2SO_4 + 2NaNO_3$	: 4gr90 —		8gr50 —
$2HNO_3 + Na_2SO_4$	: 6gr30 —		7gr10 —
$2HCl + 2NaNO_3$	: 3gr65 —		8gr50 —
$2HNO_3 + 2NaCl$	: 6gr30 —		5gr85 —

Les essais ont été faits, comme pour la substitution, au moyen de dix récipients contenant chacun 25 centimètres cubes de solution et dans lesquels j'ai introduit deux fragments de zinc; la série comporte donc vingt fragments de zinc pesant ensemble ± 12gr5. Au bout de quatre heures, à 25° C., les résultats sont :

Solutions.	Poids du zinc		Perte de poids du zinc	
	avant.	après.	en grammes.	en °/o.
$H_2SO_4 + 2NaCl$	12,1443	8,9884	3,1559	25.98
$2HCl + Na_2SO_4$	12,1455	8,9462	3,1993	26.34
$H_2SO_4 + 2NaNO_3$	12,1443	11,0401	1,1042	9.09
$2HNO_3 + Na_2SO_4$	12,1814	11,0733	1,1081	9 09
$2HCl + 2NaNO_3$	12,1475	10,8765	1,2710	10.46
$2HNO_3 + 2NaCl$	12,1693	10,9220	1,2473	10.25

Ces résultats observés sont donc de même nature qu'au sujet de la substitution; la perte de poids du zinc est la

Digitized by Google

même chaque fois que les ions acides sont les mêmes, soit SO_4 et $2Cl$, soit SO_4 et $2NO_3$, soit $2NO_3$ et $2Cl$.

Les solutions étudiées semblent non seulement avoir la même constitution, en raison de l'identité des phénomènes de substitution et de dissolution observés, mais aussi en raison de la concordance de leur densité. La loi des modules de Valson permet d'ailleurs de prévoir qu'il doit en être ainsi, puisque la densité des solutions salines (et des solutions acides diluées) se compose additivement de deux parties, dont l'une dépend de l'ion acide et l'autre de l'ion métallique.

C'est ainsi que pour la solution $H_2SO_4 + 2NaCl$ j'ai trouvé, à 15° C., une densité de 1.029, et à la même température pour la solution $2HCl + Na_2SO_4$, également une densité de 1.029. Cette densité est comprise, pour les décimales, entre la somme de densité des sels ou des acides isolés, à la même température.

$^2/_{10}$ mols H_2SO_4	seuls	1,007
$^4/_{10}$ mols $2NaCl$	seuls	1,017
	Total des décimales. . .	24
$^4/_{10}$ mols $2HCl$	seuls	1,007
$^2/_{10}$ mols Na_2SO_4	seuls	1,025
	Total des décimales. . .	32

Il en est de même pour les autres solutions que j'ai étudiées.

Les solutions $H_2SO_4 + 2NaNO_3$ et $2HNO_3 + Na_2SO_4$ ont toutes deux la même densité, soit 1.035 à 15° C.

Digitized by Google

Cette densité est comprise entre les valeurs trouvées 30 et 38, ainsi qu'il suit :

$^2/_{10}$ mols H_2SO_4 seuls	1,007
$^4/_{10}$ mols $2NaNO_3$ seuls	1,023
Total des décimales. . .	30
$^4/_{10}$ mols $2HNO_3$ seuls	1,013
$^2/_{10}$ mols Na_2SO_4 seuls	1,025
Total des décimales. . .	38

Les solutions $2HCl + 2NaNO_3$ et $2HNO_3 + 2NaCl$ ont toutes deux la même densité, soit 1.030. Cette densité est, quant aux décimales, exactement égale à la somme 30, comme il suit :

$^4/_{10}$ mols $2HCl$ seuls	1,007
$^4/_{10}$ mols $2NaNO_3$ seuls	1,023
Total des décimales. . .	30
$^4/_{10}$ mols $2HNO_3$ seuls	1,013
$^4/_{10}$ mols $2NaCl$ seuls	1,017
Total des décimales. . .	30

Pour les solutions cuivriques qui ont servi aux expériences de substitution, j'ai trouvé une densité de 1.038 à 15° C., tant pour la solution $CuSO_4 + 2NaCl$ que pour la solution $CuCl_2$ Na_2SO_4. Les décimales sont comprises entre les sommes des décimales de la densité des

Digitized by Google

constituants supposés isolés, calculées pour les deux solutions :

$CuSO_4$ supposé seul	1,025
2NaCl supposé seul	1,012
Total des décimales . .	37
$CuCl_2$ supposé seul	1,019
Na_2SO_4 supposé seul	1,020
Total des décimales. . .	39

J'ai poursuivi, dans le même ordre d'idées, mes investigations sur le terrain de la diffusion au travers d'une gelée de gélatine. Dans une communication verbale faite à la Section de Gand de la Société chimique de Belgique (*), j'ai fait connaître, en les comparant aux résultats obtenus par Voigtländer (**), les chiffres que j'avais obtenus au sujet de l'action du chlorure de sodium sur la diffusion du sulfate de cuivre.

J'ai introduit dans des flacons cylindriques identiques bouchés à l'émeri 30 centimètres cubes d'une solution d'agar à 2GV °/₀; lorsque la gelée s'est formée après refroidissement complet, j'ai versé dans les flacons, au-dessus de la gelée, 25 centimètres cubes des solutions suivantes :

a) $CuSO_4 . 5H_2O$ à 4 GV °/₀.
b) $CuSO_4 . 5H_2O$ à 4 GV °/₀ et NaCl à 2.2 GV °/₀.
c) $CuSO_4 . 5H_2O$ à 4 GV °/₀ et NaCl à 4.4 GV °/₀.
d) $CuSO_4 . 5H_2O$ à 4 GV °/₀ et NaCl à 6.6 GV °/₀.

(*) *Bull. de la Soc. chimique de Belgique*, 1905, t. XIX, p. 83. Le procès-verbal de la séance ne signale pas ce détail.

(**) F. Voigtländer, *Ueber die Diffusion in Agargallerte*. (Zeit. physik. Chemie, 1889, t. III, pp. 316-335.)

Digitized by Google

Les quatre flacons ont été abandonnés au repos à la température du laboratoire, l'un à côté de l'autre, et après vingt-quatre heures, j'ai recueilli le liquide surnageant et y ai dosé le cuivre et le chlorure de sodium.

Avant la diffusion, les quatre liquides contenaient :

Solution.	Cuivre.	Chlorure de sodium.
a	0gr2550	0
b	0,2550	0gr3500
c	0,2550	1,1000
d	0,2550	1,6500

Après la diffusion, ils contenaient :

Solution.	Cuivre.	Chlorure de sodium.
a	0gr1559	0
b	0,1673	0gr3579
c	0,1521	0,7466
d	0,1459	1,1817

Si donc la quantité de chlorure de sodium retrouvée est en rapport avec la quantité employée, pour le cuivre on reconnaît que la quantité restante est maximale quand le chlorure est au minimum de concentration et qu'à partir d'une certaine concentration, la diffusion du cuivre diminue à mesure que la concentration du chlorure de sodium augmente.

J'ai fait avec les solutions $CuSO_4 + 2NaCl$ et $CuCl_2$

Digitized by Google

+ Na_2SO_4 un essai analogue pour constater la rapidité de la diffusion du cuivre dans les deux cas. J'ai introduit dans les flacons cylindriques bouchés 20 centimètres cubes de gélatine à 15 GV %, et après refroidissement la masse figée a été recouverte de 20 centimètres cubes des solutions employées pour la recherche sur la substitution. Après quarante-huit heures de séjour à la température du laboratoire, dans des conditions identiques, j'ai décanté les liquides et les ai analysés au point de vue de la teneur en cuivre et en chlore.

Solution.	Cuivre.	Chlore.
$CuSO_4 + 2NaCl$	0gr1963	0gr5437
$CuCl_2 + Na_2SO_4$	0,1857	0,5857

Ici dans le cas de la solution du sulfate de cuivre, le chlorure de sodium semble exercer une action retardatrice sur la diffusion du cuivre, et l'on peut facilement constater que les solutions présentent des pouvoirs diffusifs différents.

Si donc les phénomènes de substitution et la densité semblent démontrer l'identité des deux solutions équimoléculaires $CuSO_4$ + 2NaCl et $CuCl_2$ + Na_2SO_4, les phénomènes de diffusion semblent démontrer qu'il n'en est pas ainsi. Je me propose de poursuivre cette étude et de comparer aussi la conductibilité électrique des solutions diluées, mais incomplètement ionisées.

Gand, 30 novembre 1906. Laboratoire privé.

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

De Waele (*Henri*). La réaction de la tuberculose et la possibilité de produire une réaction analogue avec d'autres microbes. Gand, 1906; extr. in-8° (4 p.).

— Étude sur l'immunité conférée par la méthode des sacs de cellulose et sur les produits microbiens dialysants. Iéna, 1906; extr. in-8° (17 p.).

Doudou (*Ernest*). La merveilleuse grotte de Rosée à Engihoul. Seraing, 1906; in-8° (8 p.).

Observatoire royal de Belgique. Annuaire astronomique pour 1907; par G. Lecointe, directeur scientifique du Service astronomique. In-12.

Commission de la Belgica. Rapports scientifiques. Zoologie : *Insectes*, par G. Severin, C. Brunner, E. Bergroth, E. Rousseau, Aug. Lameere, J. Tosquinet, J.-Ch. Jacobs, etc.; *Ostracodes*, par G.-W. Müller; *Holothuries*, par E. Hérouard. In-4°.

Ministère de l'Agriculture de Belgique. Rapports des Commissions médicales provinciales sur leurs travaux pendant l'année 1905.

État Indépendant du Congo. Publications : Notices sur des plantes utiles ou intéressantes de la flore du Congo; par Émile De Wildeman, vol. II, fasc. 1. 1906. In-8°.

Société royale de médecine publique et de topographie médicale. Topographie médicale du Royaume : Introduction. Coup d'œil général sur la Belgique physique, démographique, intellectuelle et sociale dans ses rapports avec l'hygiène. — Zone III ou de la Campine. Liége, 1906; 2 vol. in-8°.

Louvain. *La Cellule*, recueil de cytologie et d'histologie générale, t. XXIII, 2e fasc. 1906; gr. in-8°.

Digitized by Google

Fraunberger (*Georg*). Studien über die jährlichen Niederschlagsmengen des afrikanischen Kontinents. Gotha, 1906; in-4° (12 p., carte).

Schumann (*R.*). Weitere numerische Untersuchungen über die Polhöhenschwankung. Kiel, 1906; in-4° (14 p.).

FRANCFORT-SUR-LE-MAIN. *Naturforschende Gesellschaft.* Bericht, 1906.

MUNICH. *Kön. technische Hochschule.* Darstellungen aus der Geschichte der Technik der Industrie und Landwirthschaft in Bayern. Festgabe, 1906; in-4°.

—

FRANCE.

Duhem (*P.*). Les origines de la statique, t. II. Paris, 1906; in-8°.

Lebon (*Ernest*). Géométrie cotée et géométrie descriptive. Classes de première C et D. Paris, 1906; in-8° (190 p.).

Forcrand (*de*). Comparaisons entre les oxydes alcalins et alcalino-terreux. Paris, 1906; extr. in-8° (12 p.).

— Recherches sur le plâtre. Paris, 1906; extr. in-8° (10 p.).

— Sur les chlorures et sulfates de rubidium et de cæsium. Paris, 1906; extr. in-4° (5 p.).

— Sur l'ortographe du mot *cæsium*. Paris, 1906; extr. in-4° (2 p.).

— Recherches sur la rubidine, la cæsine et la lithine. Paris, 1906; extr. in-4° (4 p.).

—

ÉDIMBOURG. *Royal Observatory*. Annals, vol. II, in-4°.

LONDRES. *Solar physics Committee.* Tables of wave-lengths of enhanced lines, 1906; in-4°.

— *The nautical Almanac*, 1910. Édimbourg, 1906; in-8°.

Digitized by Google

OTTAWA. *Department of marine and fisheries.* Report of the meteorological service of Canada, 1904; in-4°.

ABERDEEN. *University.* Studies, n° 14 : Researches inorganic chemistry; by F. Japp. 1905; in-8°.

N° 21 : Studies in pathology. (Will. Bulloch.) 1906.

— Handbook to University quatercentenary, September 1906. City and University. 1906; in-8°.

LE CAP. *Department of Agriculture.* Tenth annual report of the Geological Commission, 1905.

GLASCOW. *Philosophical Society.* Proceedings, vol. XXXVII, 1905-1906.

—

BATAVIA. *Koninkl. natuurkundige Vereeniging.* Tijdschrift, deel 65. 1905.

UTRECHT. *Hoogeschool.* Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium, 5de reeks, VII. 1906.

HELSINGFORS. *Commission géologique.* Bulletin, n° 17. 1906.

BALE. *Naturforschende Gesellschaft.* Verhandlungen, Band XVIII, Heft 2. 1906.

NEUCHATEL. *Société des sciences naturelles.* Bulletin, t. XXX et XXXI. 1901-1903.

SAINT-GALL. *Naturwissenschaftliche Gesellschaft.* Jahrbuch. 1904.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 5 janvier 1907.*

Correspondance.

Arrêté royal nommant M. Discailles président de l'Académie pour 1907. — Prix décennal des sciences minéralogiques, 2e période, 1897-1906. (Formation de la liste double de candidats pour le choix du jury.) — Prix Émile Laurent (Fondation et Projet de règlement). — Lettres de remerciements pour les élections et les prix décernés. — Comité international du monument Lamarck. (Souscriptions.) — Billet cacheté déposé par M. Ch. De Donder. — Ouvrages offerts . . . 2

Prix Théophile Gluge.

(Troisième période, 1905-1906.)

Ouvrages reçus et désignation des Commissaires 4

Élections.

M. Julien Fraipont élu directeur pour 1908. 6

Rapports.

Proposition de M. Neuberg sur la nouvelle rédaction du mémoire de L. Godeaux : (Trois complexes particuliers). . . . 7
Rapport de M. Neuberg sur une « Transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre »; par L. Godeaux. *ib.*
Rapports de M. Spring :
A. Sur l'éthylate sodique; par W. Oechsner de Coninck et Chauvenet 8
B. Sur un mode de formation de l'hydrate ferrique colloïdal; par W. Oechsner de Coninck 9
Rapports de MM. Spring et Henry : (Recherches sur la substitution métallique, quatrième communication; par le Dr A.-J.-J. Vandevelde) 9, 11

Communications et lectures.

La Linamarine, glucoside cyanogénétique du lin. Réclamation de priorité; par A. Jorissen. 12
Sur quelques complexes particuliers; par Lucien Godeaux . . 17
Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre; par Lucien Godeaux 28
Étude sur l'éthylate sodique; par W. Oechsner de Coninck et Chauvenet. 33
Sur un mode de formation de l'hydrate ferrique colloïdal; par W. Oechsner de Coninck 34
Recherches sur la substitution métallique (quatrième communication); par le Dr A.-J.-J. Vandevelde. 35

Liste des ouvrages présentés. 76

Digitized by Google

AUG 13 1907

161

LIBRARY

ACADEMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 2

BRUXELLES

HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE

Rue de Louvain, 112

1907

Digitized by Google

Digitized by Google

907

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 2

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 2 février 1907.

M. C. Le Paige, directeur, occupe le fauteuil.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. J. Fraipont, *vice-directeur;* Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfred Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, P. De Heen, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, et Aug. Lameere, *membres;* Max Lohest, A. Rutot et V. Willem, *correspondants.*

MM. L. Henry, G. Cesàro et Th. Durand ont excusé leur absence.

Digitized by Google

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique fait parvenir une expédition de l'arrêté royal du 31 décembre dernier qui approuve l'élection de M. Giuseppe Cesàro en qualité de membre titulaire de la Classe des sciences.

— Le Comité organisateur du septième Congrès international de zoologie invite la Classe à se faire représenter à ses séances, qui auront lieu, du 19 au 23 août 1907, à Boston (Massachusetts, États-Unis d'Amérique). — Délégué : M. Pelseneer.

— Le Comité organisateur de l'Université d'Upsal annonce la célébration, les 23 et 24 mai 1907, du deux centième anniversaire de la naissance du naturaliste suédois Charles Linné. — Une lettre de félicitations sera adressée à ce sujet par les soins de M. le Secrétaire perpétuel.

— M. le Secrétaire perpétuel fait savoir que, devançant les intentions de la Classe, il a adressé une lettre de félicitations à la Société impériale russe de géographie, qui a célébré, le 2/15 janvier 1907, le quatre-vingtième anniversaire de naissance de son vice-président, le sénateur membre du Conseil de l'Empire, Pierre Semenow. — La Société s'est empressée de remercier la Classe pour ce témoignage de confraternité scientifique.

— M. Henri Moissan adresse ses remerciements pour

Digitized by Google

la lettre de félicitations au sujet de son Prix Nobel pour ses travaux de chimie.

— L'Université d'Aberdeen (Écosse) remercie pour l'Adresse de félicitations qui lui a été envoyée au sujet de son quatrième centenaire, célébré en septembre 1906.

— M. Charles Lagrange a envoyé, pour les archives de l'Académie, un pli cacheté marqué R', daté du 7 janvier dernier. — Accepté.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Les laboratoires maritimes de Naples, de Roscoff, de Banyuls, de Concarneau et de Villefranche à l'Exposition de Liége;* par Ch. Francotte;

2° *Nota necrologica acerca del matematico belga teniente general José De Tilly;* par J.-J. Duran Loriga, de La Corogne (Espagne);

3° a) *La géologie appliquée à la démonstration de l'authenticité des silex taillés paléolithiques de la vallée de la Haine;* b) *Les découvertes de M. Commont à Saint-Acheul, etc.;* par A. Rutot;

4° a) *Contribution à l'étude de la digestion gastrique de la viande crue et de la viande cuite chez le chien;* b) *Eiweissverdauung im Magen;* par Edg. Zunz.

— Remerciements.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Sur le mode de gisement et l'origine des roches métamorphiques de la région de Bastogne (Belgique)*; par X. Stainier, professeur à l'Université de Gand. — Commissaires : MM. Lohest, Malaise et Mourlon;

Digitized by Google

2° *Centres des moyennes distances de groupes de points sur une courbe gauche;* par M. Stuyvaert, à Gand. — Commissaires : MM. Demoulin et Neuberg;

3° *Sur une transformation arguésienne dans l'espace;* par L. Godeaux, à Mons. — Commissaire : M. Neuberg;

4° *Intégration des différentielles totales, d'ordre quelconque, exprimées sous forme explicite ou sous forme implicite;* par P. Ubaghs, à Liége. — Commissaires : MM. de la Vallée Poussin, Deruyts et Neuberg;

5° *L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones;* par P. Bruylants fils. — Commissaires : MM. Jorissen et Henry.

PROGRAMME DU CONCOURS POUR 1908.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

PREMIÈRE QUESTION.

Faire l'exposé des recherches exécutées sur les phénomènes critiques en physique.

Compléter nos connaissances sur cette question par des recherches nouvelles. — Prix : 800 francs.

DEUXIÈME QUESTION.

On demande une contribution importante à l'étude de l'équation différentielle

$$Xdx + Ydy = 0, \qquad (1)$$

où X *et* Y *désignent des fonctions données du second degré des variables* x *et* y.

Digitized by Google

Historique de la question. — Formes canoniques de l'équation (1). Intégration sous forme finie ou infinie. Étude des courbes qui correspondent à l'équation (1) lorsque x et y désignent des coordonnées cartésiennes. Étude des transformations géométriques définies par cette équation lorsque x et y sont des variables complexes. — Prix : 800 francs.

TROISIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur la conductibilité calorifique des liquides et des dissolutions. — Prix : 800 fr.

QUATRIÈME QUESTION.

Faire l'historique et la critique des expériences sur l'induction unipolaire de Weber, et élucider, au moyen de nouvelles expériences, les lois et l'interprétation de ce fait physique. — Prix : 800 francs.

CINQUIÈME QUESTION.

Exposer et compléter les recherches faites sur le calcul des variations depuis 1850. — Prix : 600 francs.

SCIENCES NATURELLES.

PREMIÈRE QUESTION.

On demande la revision de la série revinienne du massif cambrien de Stavelot, en Belgique, au point de vue de sa division en trois étages, esquissée par Dumont.

Le mémoire devra être accompagné d'une carte au $^1/_{40\,000}$, indiquant les limites des étages; mais, comme

Digitized by Google

les ressources de l'Académie n'en permettent pas la publication éventuelle, ces limites devront être mentionnées dans le texte avec les indications nécessaires pour que le lecteur puisse les tracer sur la carte géologique actuelle. — Prix : 1,000 francs.

DEUXIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur le rôle des matières minérales dans l'assimilation du carbone et dans l'élaboration de la substance organique. — Prix : 1,000 francs.

TROISIÈME QUESTION.

On demande des recherches originales concernant la sexualité chez les Sporozoaires. — Prix : 1,000 francs.

QUATRIÈME QUESTION.

On demande des recherches sur la tectonique du Brabant et des régions limitrophes. — Prix : 1,000 francs.

CINQUIÈME QUESTION.

Étudier l'action physiologique des histones. — Prix : 1,000 francs.

Les mémoires devront être inédits et écrits lisiblement. Ils pourront être rédigés en français ou en flamand et ils devront être adressés, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel, au Palais des Académies, avant le 1er août 1908.

Digitized by Google

QUESTION PROPOSÉE POUR LE CONCOURS DE 1909.

L'étude de l'éthérification nitrique, au point de vue thermique, des alcools monoatomiques des divers types fondamentaux étant faite au préalable, faire, au même point de vue, l'étude de cette éthérification pour des glycols de différents genres, simples et mixtes, continus et discontinus, ainsi que pour certains de leurs éthers incomplets. — Prix : 1,000 francs.

DISPOSITIONS GÉNÉRALES CONCERNANT LES CONCOURS ANNUELS.

L'Académie exige la plus grande exactitude dans les citations; les auteurs auront soin, par conséquent, d'indiquer les éditions et les pages des ouvrages cités. On n'admettra que des planches manuscrites ou photographiques.

Les auteurs ne mettront point leur nom à leur ouvrage; ils y inscriront seulement une devise, qu'ils reproduiront sur un pli cacheté renfermant leur nom et leur adresse; il est défendu de faire usage d'un pseudonyme. Faute de satisfaire à ces formalités, le prix ne pourra être accordé.

Les mémoires remis après le terme prescrit et ceux dont les auteurs se feront connaître, de quelque manière que ce soit, seront exclus du concours.

L'Académie croit devoir rappeler aux concurrents que les mémoires soumis à son jugement sont et restent déposés dans ses archives. Toutefois, les auteurs peuvent en faire prendre copie, à leurs frais, en s'adressant à cet effet au Secrétaire perpétuel.

Digitized by Google

RAPPORTS.

La Classe entend la lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau sur les demandes de MM. Legros, Cerfontaine et Lams de pouvoir aller occuper les tables belges de la Station zoologique de Naples. — Renvoi à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique.

Sur l'eau employée dans les expériences de laboratoire; par W. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« Dans cette courte note, l'auteur appelle l'attention des chimistes sur une erreur que peut causer l'anhydride carbonique dissous dans l'eau des cuves pneumatiques dans la récolte des gaz dégagés au cours d'une opération.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

ÉLECTIONS.

Il est procédé à la formation d'une liste de dix noms pour le choix, par M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique, du jury chargé de juger la deuxième période du concours décennal pour les sciences minéralogiques (1897-1906).

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

—

Sur la connaissance du feu aux époques préhistoriques; par A. Rutot, correspondant de l'Académie.

Il est inutile, croyons-nous, de faire ressortir l'utilité du feu pour l'homme; notre savant confrère, M. Éd. Dupont, a du reste approfondi le sujet au point de vue spécial de l'alimentation.

Pour ce qui nous concerne, laissant de côté la question pratique de l'utilité de la connaissance du feu, nous avons cherché, dans la suite des temps préhistoriques, à poursuivre les traces de ce puissant facteur, de manière à nous faire une idée — certainement provisoire — du moment où son emploi intentionnel est apparu sûrement.

Pour parvenir au but que nous nous proposons, nous avons exploré méthodiquement le matériel de chaque industrie aussi complètement que possible, en y recherchant les traces du feu et en commençant par les temps les plus proches de nous pour remonter jusqu'aux plus éloignés.

Nous ne nous appesantirons pas sur l'époque du métal; le fait même de l'obtention d'un métal comme le fer ou le bronze implique la connaissance, non seulement du feu, mais de sa conduite, et nous n'avons certes pas la prétention d'apporter une seule observation nouvelle à ce sujet.

Digitized by Google

Nous nous contenterons donc d'exposer les constatations que nous avons pu faire parmi les industries de l'âge de la pierre, en commençant par le Néolithique.

Les traces laissées par l'usage du feu sont de trois natures.

On peut retrouver d'abord les restes des foyers eux-mêmes, représentés par des charbons de bois et des cendres; puis les traces laissées sur les substances organiques et principalement sur les os, et enfin celles affectant les roches et notamment le silex, l'un des éléments essentiels de l'industrie de la pierre.

Nous n'aurons pas grand'chose à dire au sujet du Néolithique.

Nous avons retrouvé des traces très nettes du feu pendant les diverses assises que nous y avons reconnues tant en Belgique qu'en France.

L'Omalien, le Robenhausien, le Campignyien, le Flénusien et le Tardenoisien, assises que nous avons citées dans l'ordre descendant, ont offert, un peu partout, de nombreuses traces de feu, soit sous forme de foyers, soit, plus rarement, sous forme d'os ou de bois de cerf brûlés, ou, le plus souvent, sous forme de silex craquelés de manière caractéristique.

L'effet du feu sur le silex consiste, en effet, en une division irrégulière de la masse par des fissures ou craquelures plus ou moins serrées, accompagnée ou non d'une transformation moléculaire allant jusqu'à rendre blanche et opaque la pâte toujours plus ou moins translucide du silex.

Naturellement les silex ainsi craquelés n'ont pas été chauffés intentionnellement; le plus grand nombre d'entre eux reposaient sans doute à la surface du sol sur lequel ont été allumés les foyers.

Digitized by Google

Toutefois, comme il semble que, dans beaucoup de cas, les percuteurs ayant longtemps servi ont subi fortement l'action du feu, en proportion notablement plus grande que n'importe quel autre instrument, on peut supposer que ces pierres étaient parfois fortement chauffées intentionnellement pour être ensuite jetées dans un vase contenant de l'eau, dont on voulait élever la température.

Nous n'avons pas d'observations saillantes à exposer pour ce qui concerne le Néolithique; les traces de feu y sont connues depuis longtemps et la seule chose qui nous ait frappé est la rareté des instruments craquelés dans le Flénusien ou Néolithique à facies éolithique.

Nous serons également très bref en ce qui concerne l'époque des cavernes, ou Paléolithique supérieur; les couches limoneuses ou caillouteuses de remplissage, avec niveaux d'occupations humaines, appelés niveaux ossifères par M. Éd. Dupont, concordent le plus souvent, en France comme en Belgique, avec des foyers très nets accompagnés d'ossements calcinés et de silex représentés par des éclats ou par des instruments craquelés et plus ou moins décolorés.

Dans le Magdalénien supérieur (Trou-du-Chêne et Remouchamps), moyen (Chaleux) et inférieur (Goyet, La Madeleine); dans le Solutréen (Laugerie Haute, Solutré, etc.); dans l'Aurignacien supérieur (La Font-Robert, Trou-Magrite, Spy, etc.), moyen (Cro-Magnon, Gorge d'Enfer, Trou-du-Sureau, Spy, etc.) et inférieur (Rocher Mal-Pas, Abri Audy, Hastière, Spy, etc.), et enfin dans le Moustérien, d'abondantes traces de feu ont été signalées par les premiers observateurs, et l'on ne peut que confirmer pleinement leurs constatations.

Digitized by Google

C'est à partir du Paléolithique inférieur, dans lequel nous n'avons jamais vu mentionner, par les nombreux auteurs ayant publié sur cette importante division, de traces indiquant la connaissance du feu, que nous pouvons commencer à apporter quelques contributions nouvelles.

L'*Acheuléen supérieur* ne paraissant pas exister en Belgique, nous n'avons pu réunir des matériaux suffisants, du Nord de la France, pour pouvoir y faire des recherches; mais dès l'*Acheuléen inférieur*, situé à la base du limon hesbayen, nous avons constaté, dans le produit de nos fouilles à l'exploitation Hélin, à Spiennes, une série d'éclats et d'instruments craquelés par le feu. La trace des foyers avait toutefois disparu.

Dans le niveau *chelléen* pur, à l'exploitation Hélin, les silex craquelés, absolument caractéristiques, se rencontrent assez abondamment. Les pièces ayant reçu l'action du feu sont, ou bien des éclats de débitage, ou des instruments tels que des grattoirs et des racloirs. Les coups-de-poing sont rarement craquelés.

Après la découverte d'instruments ayant subi l'action du feu dans le niveau chelléen de l'exploitation Hélin, nous avons porté nos recherches sur les autres gisements de même âge et nous y avons rencontré d'assez nombreux instruments très nettement craquelés.

Le gisement de Strépy, notamment, en a présenté un bon nombre, ainsi que l'exploitation Hardenpont, à Saint-Symphorien, qui a fourni plusieurs percuteurs très craquelés.

Ces résultats obtenus, nos recherches dans les niveaux inférieurs au Chelléen n'avaient pas abouti et, pendant environ deux ans, sans croire que le feu avait été réellement découvert et employé pour la première fois par

Digitized by Google

les Chelléens, les faits tendaient à faire supposer qu'il pouvait bien en être ainsi.

Nous avons signalé dans plusieurs de nos travaux ce stade de nos connaissances.

Malgré l'absence de résultats lors de notre premier examen des matériaux strépyiens et éolithiques, nous avons repris récemment la revision de ces éléments en y adjoignant de nouveaux matériaux, et nous avons pu ainsi reconnaître l'existence de faits nouveaux.

En repassant les centaines d'éclats de débitage et les dizaines de nucléi que nous a fournis le niveau *strépyien* de l'exploitation Hélin, nous avons fini par en rencontrer quelques-uns démontrant nettement le craquelage.

Nous avions donc ainsi descendu la connaissance du feu jusqu'au dernier échelon de la série paléolithique, mais l'Éolithique paraissait devoir rester rebelle aux recherches.

Nous ne nous décourageâmes cependant pas, et ayant opéré le triage de six caisses d'éclats plus ou moins utilisés provenant du niveau *mesvinien* de l'exploitation Hélin, nous avons eu le bonheur d'y rencontrer plusieurs pièces portant les craquelures caractéristiques.

Le Mafflien et le Reutélien continuaient cependant à ne rien fournir.

Heureusement, une découverte récente vient encore de nous permettre de faire un pas important dans la connaissance du feu à l'époque éolithique.

En explorant le superbe gisement reutélien d'Hornu-Wasmes, avec cailloutis en position stratigraphique, nous avons remarqué que certains instruments ou certains éclats présentaient un aspect singulier; l'une ou l'autre face était âpre au toucher et des parties où la

Digitized by Google

croûte naturelle était conservée se montraient comme calcinées.

Enfin, de grands fragments étaient largement fissurés, les fissures étant béantes, comme écartées sur le pourtour.

Bref, tous ces matériaux se présentaient comme si de gros blocs de silex avaient été soumis à l'action du feu, juste assez de temps pour y développer un premier grand craquelage, suffisant pour en assurer le débitage par éclatement.

Après étude minutieuse, c'est bien ainsi qu'il y a lieu d'admettre que les faits se sont passés, et il nous paraît établi que, à Hornu-Wasmes, les gros blocs de silex à texture grossière du Turonien, assez rebelles au débitage par la percussion, ont été soumis à la fissuration par le feu pour l'obtention d'éclats tranchants propres à l'utilisation comme couteaux, racloirs, grattoirs et perçoirs.

Le Reutélien est le dernier niveau éolithique qui nous ait fourni des traces de feu.

Plus bas, le Pliocène supérieur et le Pliocène moyen du Kent et des Hautes Fagnes ne nous ont pas offert d'indices de l'usage du feu.

Il est vrai que jusque dans ces derniers temps, les matériaux ne nous arrivaient qu'en petit nombre de France et d'Angleterre, ce qui constitue, pour ces recherches spéciales, une situation défavorable.

Peut-être la découverte récente d'Éolithes du Pliocène moyen sur la haute terrasse de la vallée de la Meuse et sur le haut plateau des Fagnes ardennaises nous permettra-t-elle, par l'accumulation des spécimens, d'en

Digitized by Google

distinguer quelques-uns sur lesquels existeraient des traces de feu.

Enfin, pour ce qui concerne le Miocène supérieur du Cantal, la question est très délicate, parce que de formidables coulées de basaltes pliocènes sont venues s'étendre sur les alluvions pontiennes à Éolithes.

Ce basalte a alors véritablement cuit les silex renfermés à la partie supérieure des alluvions, au point d'y opérer des transformations minéralogiques importantes les rendant blancs et opaques, mais il n'y a pas eu craquelage. Il semble que la chaleur se soit propagée lentement dans la masse, sans produire l'éclatement caractéristique du coup de feu.

Il ne nous est donc pas encore possible de savoir, avec certitude, si le feu était connu à l'époque du Pontien.

Je rappellerai, pour mémoire, le craquelage intense de toute la masse des silex de l'Aquitanien de Thenay.

Mais on sait que, depuis les dernières fouilles, les spécialistes sont d'accord pour ne plus comprendre ces matériaux parmi les restes d'industries primitives.

Toute la masse des silex étant craquelée, il y a là l'indice d'un phénomène beaucoup plus généralisé que celui résultant de la combustion de quelques foyers.

On sait, du reste, que quelques savants sont d'avis que les silex de Thenay pourraient n'avoir pas été craquelés par le feu.

En résumé, pour le moment, l'utilisation certaine du feu remonte jusqu'à l'industrie reutélienne, contemporaine de l'aurore des temps quaternaires.

—

Digitized by Google

Observations au sujet et à l'occasion de l'aldéhyde oxalique;
par Louis Henry, membre de l'Académie.

Le numéro 1 du *Bulletin de la Société chimique de Berlin* pour 1907, paru récemment, renferme un mémoire de MM. C. Harries (*) et Paul Temme sur le *glyoxal*. Ce mémoire est surtout consacré à faire connaître ce que les auteurs appellent le *glyoxal mono-moléculaire* $\begin{matrix} HC = O \\ HC = O \end{matrix}$, c'est-à-dire l'*aldéhyde oxalique* réelle.

On ne connaissait jusqu'à présent que le *polymère* de ce corps important, trouvé, il y a une cinquantaine d'années, par un chimiste anglais, H. Debus (**), parmi les nombreux produits de l'oxydation de l'alcool éthylique par l'acide azotique. Ce polymère, ou le *glyoxal*, comme on l'a désigné depuis son origine, après Debus, a déjà servi à élaborer divers travaux remarquables. C'est cependant un corps extérieurement peu intéressant : il constitue, comme on sait, une masse amorphe, soluble dans l'eau, assez analogue à la gomme arabique.

En le distillant avec de l'anhydride phosphorique, M. Harries et son collaborateur ont réussi à le désagréger; il est résulté de là le *glyoxal mono-moléculaire* O = CH - CH = O. Celui-ci constitue un liquide de couleur jaune, aisément congelable et susceptible de cristalliser, bouillant à 50° sous la pression de 742 millimètres.

(*) Professeur de chimie à l'Université de Kiel.

(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. C, p. 5 (1856), et t CII, p. 20 (1857).

Digitized by Google

Parmi les produits si nombreux qui éclosent chaque jour dans les laboratoires, il est, à mon sens, peu de corps aussi dignes d'attention que l'*aldéhyde oxalique* ou le *glyoxal mono-moléculaire*. Je n'en connais pas de plus remarquable, au point de vue physique, notamment au point de vue de la *volatilité* dans ses rapports avec l'état physique extérieur, et de la *coloration*. Ce sont deux propriétés principales dans la manière d'être des espèces chimiques. Je m'en suis déjà occupé, de la première surtout, à diverses reprises, en ce qui concerne les combinaisons du carbone. L'apparition de l'*aldéhyde oxalique* proprement dite m'engage à y revenir une fois encore. La comparaison que l'on peut faire de ce corps avec d'autres corps analogues me paraît de nature à donner lieu à des rapprochements intéressants et à confirmer certaines idées générales, importantes au point de vue systématique.

A. — État physique et volatilité.

1. — L'accumulation des radicaux négatifs en un point des molécules carbonées constitue pour celles-ci une cause puissante de volatilité.

Le *glyoxal* mono-moléculaire apporte une confirmation nouvelle à la vérité de cette proposition.

CH_3	Éb. vers	$-90°$	
CH_3			$+111°$
$HC=O$	Éb.	$+21°$	
CH_3			$+30°$
$HC=O$	Éb.	$50°-51°$	
$HC=O$			

Digitized by Google

Au cours de mon mémoire de 1878, *Sur la polymérisation des oxydes métalliques* (*), m'appuyant sur la volatilité comparée des aldéhydes $HC = O$ et de leurs correspondants chlorhydriques $HCCl_2$, j'avais déjà, tenant compte du tétrachlorure d'acétylène $H_2C_2 - Cl_4$ et de l'aldéhyde acétique bichlorée $Cl_2HC - CH = O$, considéré le *glyoxal* de Debus comme un polymère de l'*aldéhyde oxalique* réelle, qui devait être, selon moi, un corps gazeux à la température ordinaire ou tout au moins un liquide très volatil (**) :

$H_3C - CHCl_2$	Éb. 59°	− 38°
$H_3C - CH - O$	— 21°	
$Cl_3CH - CHCl_2$	Éb. 147°	− 57°
$Cl_3CH - CHO$	— 90°	− 40°
$OCH - CHO$	— 50°	

On voit que l'expérience a pleinement confirmé cette prévision analogique.

Mais, en général, cette influence ne s'exerce que pour autant que ces éléments ou radicaux négatifs soient situés dans un étroit voisinage. A son maximum d'intensité, alors qu'ils sont fixés sur le même atome de carbone, où elle est parfois assez puissante pour renverser les rapports naturels de volatilité qui existent entre un

(*) *Annales de la Société scientifique de Bruxelles*, 3e année, 1879

(**) Pages 24 et 25 du mémoire cité.

Digitized by Google

composé carboné hydrogéné et ses dérivés de substitution

H_2CCl_2	Éb.	+ 42°	− 34°
$O=CCl_2$	—	+ 8°	
H_2CH_2	Éb.	− 164°	+ 141°
$H_2C=O$	—	− 23°	− 55°
$O=C=O$	—	− 78°	
$HC\equiv N$	Éb.	+ 26°	− 11°
$ClC\equiv N$	—	+ 15°	

cette influence diminue, quoique puissante encore, alors que les radicaux négatifs sont fixés sur des atomes de carbone distincts, mais immédiatement unis les uns aux autres; elle s'affaiblit par l'existence, dans ce système, d'un atome de carbone intercalaire, pour disparaître, en général, totalement ou à peu près, par l'interposition de deux, et notamment par le système $-H_2C-CH_2-$.

Le glyoxal mono-moléculaire OCH - CHO, les *dicétones* continues - CO - CO -, les *dicétones discontinues* - CO - CH_2 - CO -, - CO - CH_2 - CH_2 - CO -, peuvent servir d'exemple pour établir la vérité de ces diverses propositions. Je ne crois pas inutile de les reproduire ici :

H_2C	Éb.	− 164°	+ 141°
$H_2C=O$	—	− 23°	− 55°
$OC=O$	—	− 78°	

Digitized by Google

$H_3C - CH_3$	Éb.	$-90°$	$+111°$
$OCH - CH_3$	—	$+21°$	$+30°$
$OCH - CHO$	—	$+50\text{-}51°$	
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb.	$+1°$	$+79°$
$H_3C - CO - CH_2 - CH_3$	—	$+80°$	$+8°$
$H_3C - CO - CO - CH_3$	—	$+88°$	
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb.	$+37°$	$+65°$
$H_3C - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$	—	$+102°$	$+34°$
$H_3C - CO - CH_2 - CO - CH_3$	—	$+136°$	
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb.	$68°$	$60°$
$H_3C - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	—	$128°$	$63°$
$H_3C - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$	—	$191°$	

Les composés oxy-azotés et chloro-azotés fournissent aussi de remarquables exemples de cette influence volatilisante et de sa relation d'intensité avec le degré de rapprochement des divers systèmes - CO et - CAz, - CAz et - CCl. Comme j'ai surtout en vue, en ce moment, des composés oxygénés, je ne reproduirai qu'en note ces exemples, quelque intéressants qu'ils me paraissent (*).

(*) a) *Composés oxy-azotés.*

$(H_5C_2 - O)CH_2 - CN$	Éb.	$135°$	$-20°$
$(H_5C_2 - O)CO - CN$	—	$115°$	$+93°$
$(H_5C_2 - O)CO - CH_2 - CN$	—	$208°$	$+20°$
$(H_5C_2 - O)CO - (CH_2)_2 - CN$	—	$228°$	$+17°$
$(H_5C_2 - O)CO - (CH_2)_3 - CN$	—	$245°$	

Digitized by Google

Les aldéhydes *malonique* OCH - CH_2 - CH = O et *succinique* OCH - CH_2 - CH_2 - CH = O sont encore inconnues aujourd'hui. On peut prévoir dès à présent, en se fondant sur les composés cités plus haut, que la variation de la volatilité dans la série OHC - $(CH_2)_n$ - CH = O des *di-aldéhydes* normales sera autre que dans la série des

---

b) *Composés chloro-azotés.*

HCN	Éb.	26°	- 11°
ClCN	—	15°	
H_3C - CN	Éb.	82°	42°
$ClCH_2$ - CN	—	124°	
H_3C - CH_2 - CN	Éb.	98°	77°
$ClCH_2$ - CH_2 - CN	—	175°	- 51°
H_3C - CHCl - CN	—	124°	
ClCN	Éb.	15°	- 109°
Cl - CH_2 - CH	—	124°	+ 51°
$ClCH_2$ - CH_2 - CN	—	175°	+ 20°
$ClCH_2$ - (CH_2) - CN	—	195°	
H_3C - CN	Éd.	82°	+ 42°
$ClCH_2$ - CN	—	124°	- 11°
Cl_2CH - CN	—	113°	- 30°
Cl_3C - CN	—	83°	

Digitized by Google

mono-aldéhydes correspondantes OHC - $(CH_2)_n$ - CH_3 (*). Comme cela arrive dans les *dicétones* CH_3 - CO - $(CH_2)_n$ - CH_3, la différence sera plus grande entre C_3 et C_4 qu'entre C_2 et C_3. J'ajoute même qu'à l'étage C_4, toute influence volatilisante ayant cessé ou à peu près de la part de la coexistence des deux composants aldéhydiques - CH = O, écartés par le système - CH_2 - CH_2 -, l'aldéhyde succinique bouillira vraisemblablement vers 140°-150°.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb.	+ 1°	
			- 72°
$OHC - CH_2 - CH_2 - CH_3$	—	73°-74°	
			+ 72°
$OHC - CH_2 - CH_2 - CHO$	—	vers 145°	

(*) *Mono-aldéhydes.*

$H_3C - CH = O$	Éb.	21°	
			- 28°
$H_3C - CH_2 - CH = O$	—	49°	
			25°
$H_3C - (CH_2)_2 - CH = O$	—	74°	
			+ 28°
$H_3C - (CH_2)_3 - CHO$	—	102°	
			+ 25°
$H_3C - (CH_2)_4 - CHO$	—	127°	

Dicétones.

$H_3C - CO - CO - CH_3$	Éb.	88°	
			+ 48°
$H_3C - CO - CH_2 - CO - CH_3$	—	136°	
			55°
$H_3C - CO - (CH_2)_2 - CO - CH_3$	—	191°	

$H_3C - CO - CO - CH_2 - CH_3$	Éb.	108°	
			+ 28°
$H_3C - CO - CH_2 - CO - CH_3$	—	136°	

Digitized by Google

2. — J'ai déjà fait remarquer la différence radicale qui sépare, quant à la volatilité, les composés formés par les éléments *non métalliques* ou *négatifs*, d'avec ceux formés par les éléments *métalliques* ou *positifs*, les uns et les autres avec les éléments négatifs proprement dits, tels que l'oxygène, le chlore, etc.

Les premiers se font, en général, remarquer par leur volatilité, parfois même ils affectent l'état gazeux; les seconds, au contraire, sont fixes ou relativement peu volatils :

S	Éb. 448°	SO_2	Gaz.	Éb. − 10°
		S_2Cl_2	Liquide.	— 138°
		$SOCl_2$	Id.	— 78°
Hg	Éb. 360°	HgO	Solide fixe.	
		$HgCl_2$	Solide.	Éb. + 307°
Cu	Fus. vers 1100°	Cu_2O	Fixe.	
		CuCl	Fus. + 430° Volatil vers 1000°.	

Sous ce rapport, le *carbone* se rapproche des éléments négatifs proprement dits, si, toutefois, il n'est pas permis de l'y placer naturellement :

CO_2	Gaz.	Éb. − 78°
CCl_4	Liquide.	— + 75°
CN − CN	Gaz.	— − 21°
$COCl_2$	Liquide.	— + 8°

Quant à l'*hydrogène*, quoique gazeux et constituant même le gaz *par excellence*, c'est un véritable élément

Digitized by Google

positif. Comme M. Dumas l'a défini d'une manière si pittoresque et si vraie, tout à la fois au point de vue physique et au point de vue chimique, c'est un *métal gazeux*. En se fixant sur le carbone, il semble en diminuer, dans son intensité, le caractère négatif et lui communiquer son caractère propre, dans une mesure d'autant plus grande qu'il s'y trouve fixé en un nombre d'atomes plus considérable. De fait, les groupements hydrocarbonés C_nH_x tirent leur caractère positif de la présence de l'hydrogène qu'ils renferment. C'est à cette circonstance que se rattache, comme à sa cause originelle, le fait général, que j'ai rappelé plus haut, de l'influence volatilisante de l'accumulation des radicaux négatifs fixés sur le carbone en un point des molécules carbonées. Aussi constate-t-on que les combinaisons formées par les radicaux hydrocarbonés avec les radicaux négatifs s'éloignent, au point de vue de leur *volatilité relative*, de celles que forment le carbone *seul* et les éléments *négatifs* proprement dits, d'autant plus que ces radicaux hydrocarbonés sont plus riches en hydrogène.

On trouve un exemple frappant de ce fait dans les combinaisons correspondantes des deux hydrocarbures tétravalents : l'acétylène $HC \equiv CH$ et le *crotonylène* $CH_3 - C \equiv C - CH_3$, son dérivé biméthylé.

a) *Dérivés de l'acétylène* $HC \equiv CH$.

$HC \equiv CH$	Éb.	- 83° ou - 85°	+ 133-135°
OHC - CHO	—	+ 50°	
$HC \equiv HC$	Éb.	- 83°	+ 173°
$Cl_2HC - CHO$	—	+ 90°	

Digitized by Google

b) *Dérivés du crotonylène* $H_3C - CH \equiv CH - CH_3$.

$H_3C - C \equiv C - CH_3$	Éb.	27°-28°	+60°
$H_3C - CO - CO - CH_3$	—	88°	
$H_3C - C \equiv C - CH_3$	Éb.	27°-28°	85°-87°
$H_3C - CCl_2 - CO - CH_3$ (*)	—	113°-114°	

L'absence totale de l'hydrogène dans le système additionnel bicarboné $- C \equiv C -$ du crotonylène détermine un oxyde et un oxychlore qui se font remarquer par leur volatilité, vis-à-vis de leur générateur, en comparaison des combinaisons correspondantes, vis-à-vis de l'*acétylène* $HC \equiv CH$, doublement carbo-hydrogéné.

Les oxydes de l'éthylène $H_2C = CH_2$ et de ses dérivés de méthylation nous fournissent, sous ce rapport, un long exemple du genre le plus intéressant :

$H_2C = CH_2$	Éb.	− 104°	+ 117°
$H_2C - CH_2$ (O)	—	+ 13°	
$H_3C - CH = CH_2$	Éb.	− 50°	+ 85°
$H_3C - CH - CH_2$ (O)	—	+ 35°	

(*) Desbout, *De l'addition de* (HO)Cl *au crotonylène*. (Journal für praktische Chemie (2), t. LI, p. 549.)

Digitized by Google

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C=CH_2$	Éb. − 6°	+ 58°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>\underbrace{C-CH_2}_{O}$	— 52°	
$H_3C-CH=CH-CH_3$	Éb. + 1°	+ 56°
$H_3C-\underbrace{CH-CH}_{O}-CH_3$	— 57°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C=CH-CH_3$	Éb. 37°	+ 38°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>\underbrace{C-CH}_{O}-CH_3$	— 75°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Éb. 72°	+ 23°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>\underbrace{C-C}_{O}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	— 95°	

Il est évident que l'élévation progressive du poids moléculaire résultant de la méthylation entre pour une certaine part dans les causes qui déterminent les différences décroissantes entre les points d'ébullition de l'hydrocarbure bivalent et de son oxyde, mais la cause principale est certainement la disparition progressive de l'hydrogène. Les deux faits suivants le constatent :

a) Entre le propylène et son oxyde, la différence de volatilité n'est guère plus grande qu'entre le chlorure d'allyle et l'épichlorhydrine, et cependant la différence

Digitized by Google

des poids moléculaires des générateurs bivalents est considérable :

	P. M.			
$H_2C - CH = CH_2$	42	Éb.	− 50°	+ 85°
$H_2C - \underset{O}{CH - CH_2}$		—	35°	
$ClCH_2 - CH = CH_2$	76.5	Éb.	46°	72°
$ClCH_2 - \underset{O}{CH - CH_2}$		—	118°	

b) A l'étage C_5, il existe divers *amylènes* C_5H_{10}, tous hydrocarbures bivalents et de même poids moléculaire, 70. Il est regrettable que ces divers hydrocarbures isomères et leurs oxydes $(C_5H_{10})O$ ne soient pas connus d'une manière complète. Toutefois, ce que l'on en sait montre que l'oxygène, en s'ajoutant au système bicarboné éthylénique C = C, détermine une élévation dans le point d'ébullition d'autant plus considérable que l'hydrogène y est plus abondant :

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > CH - CH = CH_2$	Éb.	21°	+ 61°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > CH - \underset{O}{CH - CH_2}$	—	82°	
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > C = CH - CH_3$	Éb.	37°	+ 38°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > \underset{O}{C - CH} - CH_3$	—	75°	

Digitized by Google

3. — A un bon nombre d'éléments métalliques correspondent des *oxydes* solides, fixes ou relativement peu volatils, alors que les *chlorures* de même type sont liquides et aisément volatils.

Cette différence tient à cette circonstance que les *oxydes* ont une tendance, parfois d'une intensité extraordinaire, à constituer des *associations moléculaires* fort complexes, tendance qui ne se constate pas dans les chlorures, du moins au même degré.

L'*oxyde d'acétylène* O = CH - CH = O — l'aldéhyde oxalique réelle — et son tétrachlorure Cl_2CH - $CHCl_2$ rappellent fidèlement cette différence par leur aptitude inégale à prendre l'état solide en cristallisant.

Quoique bouillant à 50°, l'oxyde d'acétylène se congèle par un faible abaissement de température en formant une masse cristalline fusible à 15°.

Le tétrachlorure Cl_2CH - $CHCl_2$ doit être beaucoup plus difficile à congeler, malgré l'élévation de son point d'ébullition, 147°; je n'ai vu nulle part la description de ce corps à l'état solide (*). Je trouve seulement que le bromure correspondant B_2CH - $CHBr_2$ est encore liquide à -20° (Bourgoin).

4. — Le coefficient d'*association* des alcools C_nH_{2n+1} - OH, à l'état liquide, diminue alors que diminue la quantité d'hydrogène fixée sur l'atome de carbone auquel

---

(*) Depuis le moment où j'écrivais ces lignes, cette lacune est comblée. Mon fils, M. Paul Henry, a constaté que le *tétrachlorure d'acétylène*, éb. 61° p. 35 m., se congèle en une masse cristalline, dure, *fusible à — 45°*. Le *tétrabromure*, éb. 136°-137° p. 35 m., fond à — 2°; mais il est malaisé à congeler, présentant à un haut degré le phénomène de la surfusion.

Digitized by Google

est attaché le radical - OH. Il en résulte que, toutes choses égales d'ailleurs, la substitution de ce radical - OH à un atome d'hydrogène détermine dans un hydrocarbure une élévation dans le point d'ébullition d'autant plus considérable que cette substitution s'opère dans un groupement carboné plus riche en hydrogène : CH_4, $-CH_3$, $>CH_2$, ou $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$.

Sous ce rapport, les alcools se rapprochent de l'*eau* H - OH dont l'état physique est, eu égard à celui de ses constituants, vraiment *extraordinaire*, et rappelle parfaitement les *hydroxydes* des métaux proprement dits. La température d'ébullition de l'eau, 100° sous la pression de 760 millimètres, représente l'effort de chaleur nécessaire pour désagréger totalement les molécules complexes $(H_2O)_n$ de l'eau liquide et les ramener à l'état d'eau mono-moléculaire (H_2O). On conçoit que, toutes choses égales d'ailleurs, la température d'ébullition doit être d'autant plus élevée que la complication moléculaire du liquide est plus considérable, de même que le coefficient d'association.

Il est intéressant de comparer, sous ce rapport, les hydrates glycoliques de l'*acétylène* et du *crotonylène* à leurs hydrocarbures originels, c'est-à-dire les *glycols éthylénique* et *éthylénique biméthylé* symétriques :

$HC \equiv CH$	Éb.	$-(83°\text{-}85°)$	$+280°\text{-}282°$
$\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$	—	197°	
$H_3C - C \equiv C - CH_3$	Éb.	27°-28°	153°-154°
$CH_3 - \underset{H}{\underset{\frown}{C}}\underset{OH}{} - \underset{H}{\underset{\frown}{C}}\underset{OH}{} - CH_3$	—	181°	

Digitized by Google

L'influence de la présence de l'hydrogène sur la qualité chimique du système bi-carboné C - C s'aperçoit ici à l'évidence.

Autant que celle des *oxydes*, la série des alcools qui se rattachent aux dérivés de méthylation de l'éthylène, par l'addition de H (OH), est intéressante à considérer sous ce rapport :

$H_2C = CH_2$	Éb.	− 104°	+ 182°
$H_3C - \underset{\underset{H}{\vert}}{CH_2}\,(OH)$	—	+ 78°	
$H_3C - CH = CH_2$	Éb.	− 50°	+ 133°
$H_3C - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH} - \underset{\underset{H}{\vert}}{CH_2}$	—	83°	147°
$H_3C - \underset{\underset{H}{\vert}}{CH} - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH_2}$	—	97°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix} > C = CH_2$	Éb.	− 6°	+ 114°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix} > \underset{\underset{H}{\vert}}{C} - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH_2}$	—	108°	+ 89°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix} > \underset{\underset{OH}{\vert}}{C} - \underset{\underset{H}{\vert}}{CH_2}$	—	85°	
$H_3C - CH = CH - CH_3$	Éb.	+ 1°	+ 98°
$H_3C - \underset{\underset{H}{\vert}}{CH} - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH} - CH_3$	—	99°	

Digitized by Google

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C=CH-CH_3$	Éb.	37°	+ 65°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>\underset{OH}{C}-\underset{H}{CH}-CH_3$	—	102°	+ 85°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>\underset{H}{C}-\underset{OH}{CH}-CH_3$	—	122°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Éb.	72°	+ 45°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>\underset{H}{C}-\underset{OH}{C}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	—	117°	

On voit l'hydratation du système éthylénique C = C déterminer une élévation dans le point d'ébullition de l'hydrocarbure originel d'autant moins considérable que le système C = C est moins riche en hydrogène.

De même que pour les *oxydes* des hydrocarbures éthyléniques, l'hydratation du *chlorure d'allyle* $H_2C=CH-CH_2Cl$ et des divers *amylènes* C_5H_{10} prouve que cette circonstance est prépondérante, plus puissante pour déterminer cette différence que l'élévation progressive du poids moléculaire, du chef de la méthylation faisant disparaître successivement les atomes de H du système originel H_2C-CH_2.

Chlorure d'allyle.

$ClCH_2-CH=CH_2$	Éb.	46°	+ 82°
$ClCH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{H}{CH_2}$	—	128°	126°
$ClCH_2-\underset{H}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$	—	162°	

Digitized by Google

Amylènes divers.

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH=CH_2$	Éb. 21°	+ 101°
$>CH-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{H}{\underset{\vert}{CH_2}}$	— 122°	109°
$>CH-\underset{H}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}$	— 130°	
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH-CH_3$	Éb. 37°	+ 65°
$>\underset{OH}{\underset{\vert}{C}}-\underset{H}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	— 102°	+ 85°
$>\underset{H}{\underset{\vert}{C}}-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	— 122°	

B. — Coloration.

1. — Il est assez remarquable, même extraordinaire, que l'*oxygène*, gaz incolore, forme avec certains éléments métalliques, assez nombreux, des oxydes *colorés*, alors que le *chlore*, gaz coloré, détermine avec ces mêmes métaux des chlorures correspondants, dépourvus de coloration spéciale ou, comme on dit, *incolores*. Ainsi en est-il pour le mercure, l'argent, le plomb, le cuivre, etc.

La même particularité singulière se constate pour le *carbone*, qui, malgré ses analogies multiples avec les éléments négatifs vrais, se rapproche par certains côtés, et même par l'une des variétés sous lesquelles il se présente naturellement, des métaux proprement dits.

Si nous en exceptons le gaz carbonique CO_2, qui est

Digitized by Google

incolore dans tous les états physiques qu'il peut affecter, on constate que l'accumulation, en un point des molécules carbonées, d'une notable quantité d'oxygène détermine dans celles-ci, observées dans les conditions ordinaires, une coloration véritable. Ainsi en est-il du système - CO - CO - des *dicétones continues*. Le *benzile* de Laurent, $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$, qui remonte à 1835 (*), en est, ce me semble, l'exemple le plus ancien. Depuis lors, les corps de cette sorte se sont multipliés et dans le groupe *aliphatique*, il y a à citer particulièrement les *dicétones continues*, dont les premiers représentants sont dus à M. von Pechmann. Les exemples de ce fait remarquable sont nombreux, tant dans le groupe des combinaisons *aliphatiques* que dans le groupe des combinaisons *aromatiques*. Je ne dois pas faire remarquer que les combinaisons hydrogénées correspondantes sont dépourvues de toute coloration propre. En général, ce système bicarbo-oxygéné OC - CO communique une *coloration jaune* à la molécule qui le renferme, dans les divers états physiques qu'elle peut affecter, qu'elle soit gazeuse, liquide ou solide, du moins à la température ordinaire. On constate même que cette coloration s'accentue d'autant plus qu'au delà du système OC - CO, les groupements $\geqslant$ CO sont plus nombreux. Le *benzile* ou diphényl-dicétone $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$ constitue des cristaux d'un *jaune* pâle, alors que ceux de la *diphényl-tricétone* $C_6H_5 - CO - CO - CO - C_6H_5$ (**) sont d'un *jaune*

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. LIX, p. 402.

(**) VON PECHMANN, *Berichte, etc., de Berlin*, t. XXII, p. 852 (année 1889).

Digitized by Google

d'or. La *tricétone pentylique normale* (*) $H_3C - CO - CO - CO - CH_3$, où le système - CO - CO - CO - représente une fraction de la molécule plus considérable, passe au *rouge-orange*, comme l'azobenzol; c'est ainsi que s'expriment les auteurs de ce produit remarquable. Enfin la coloration s'accentue encore, passant à la nuance du rouge franc, dans les *tétra-acétones* continues -CO-CO-CO-CO-.

Les séries suivantes sont intéressantes à signaler sous ce rapport :

$H_3C - CO - CH_3$	Liquide incolore (**).
$H_3C - CO - CO - CH_3$	— jaune
$H_3C - CO - CO - CO - CH_3$	— orange vif.
$H_5C_6 - CO - C_6H_5$	Solide incolore.
$H_5C_6 - CO - CO - C_6H_5$	— jaune.
$H_5C_6 - CO - CO - CO - C_6H_5$	— jaune vif.

(*) Franz Sachs et Hermann Barschall, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXIV (1901), p. 3047.

(**) Il ne serait pas exact de regarder l'*acétone* ordinaire comme un corps *absolument incolore;* elle est incolore quand on l'observe dans les conditions ordinaires d'épaisseur. Mais sous une grande épaisseur elle est colorée en jaune. C'est ce que M. Spring, à qui l'on doit les plus remarquables expériences sur la coloration de l'eau et d'un grand nombre de composés, *sous une grande épaisseur*, a constaté. On lit ce qui suit dans un de ses mémoires sur cet objet [1] :

« *Sous une épaisseur de 26 mètres*, l'acétone est d'un *jaune d'or* » *brillant* . . . . . .

[1] *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XXXII, p. 46, année 1896.

Digitized by Google

Ce composant chromogène déterminant la coloration des produits carbonés oxygénés, dans les conditions ordinaires de température et d'épaisseur, est essentiellement le chaînon >CO, acétonique proprement dit, associé à lui-même deux fois au moins, sans intermédiaire. Il n'en est pas ainsi du composant éther-sel OC - OC_nH_x des acides carbonés, et il est assez étonnant que l'*éther oxalique* $(C_2H_5 - O)OC - CO(OC_2H_5)$ qui le renferme deux fois, dans un voisinage immédiat, constitue un corps dépourvu de toute coloration propre. Il semble toutefois que ces deux composants *éther-sel* équivalent, dans leur ensemble, à un véritable groupement acétonique - CO, car il suffit d'intercaler celui-ci dans l'éther oxalique pour faire apparaître dans ce système tricarboné la coloration jaune caractéristique. Ainsi en est-il de l'*éther mésoxalique* proprement dit, $(C_2H_5O)CO - CO - CO(OC_2H_5)$, liquide dont la couleur est *jaune verdâtre* (*).

La série suivante est à signaler ici, sous ce rapport,

» Cette couleur se rapproche complètement de la couleur jaune » des hydrocarbures saturés » . . . . . .

De la même manière qu'on peut prétendre qu'aucun corps n'est absolument opaque, tous étant transparents ou tout au moins translucides sous une faible épaisseur, on peut, on doit même admettre qu'aucun corps n'est absolument incolore, tous devenant colorés sous une épaisseur plus ou moins considérable.

Je tiens à faire remarquer que je ne m'occupe ici que des corps *observés dans les conditions ordinaires*, par conséquent toujours sous une faible épaisseur.

(*) Anschütz et Parlato, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XXV (1892), p. 3614.

Digitized by Google

au même titre que celles que j'ai indiquées précédemment :

$(C_2H_5O)CO - CO(OC_2H_5)$	Incolore.
$(C_2H_5O)CO - CO - CO(OC_2H_5)$	Jaune verdâtre clair.
$(C_2H_5O)CO - CO - CO - CO(OC_2H_5)$ (*)	Jaune orangé.

2. — Quoi qu'il en soit, l'intercalation d'un seul chaînon hydrocarboné, tel que $- CH_2$, dans cet assemblage chromogène $- CO - CO -$, suffit pour faire évanouir la coloration de la molécule totale. Les exemples à citer de ce fait général sont nombreux, tant dans la série *aliphatique* que dans la série *aromatique*.

Il n'est pas inutile d'en rapporter quelques-uns :

$CH_3 - CO - CO - CH_3$	Liquide jaune.
$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3$	— incolore.
$C_6H_5 - CO - CO - CH_3$	Cristaux jaunes.
$C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5$	— incolores.
$CH_3 - CO - CO - C_6H_5$	Solide jaune.
$CH_3 - CH_2 - CO - CO - C_6H_5$	Id.
$CH_3 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5$	Solide incolore.
$(C_2H_5O)CO - CO - CO(OC_2H_5)$	Jaune.
$(C_2H_5O)CO - CH_2 - CO(OC_2H_5)$	Incolore.
$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3$	Incolore.
$CH_3 - CO - CO - CO - CH_3$	Orange.

(*) Anschütz et Parlato, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XXV, p. 1975.

Digitized by Google

$(C_2H_5O)CO \quad CH_2 - CO - CH_3$	Incolore.
$(C_2H_5O)CO - CO - CO - CH_3$ (*)	Jaune.
$(C_2H_5O)CO - CO - CO - CO(OC_2H_5)$	Orange.
$(C_2H_5O)CO - CH_2 - CO - CH_2 - CO(OC_2H_5)$	Incolore.

La transformation même d'un seul de ces chaînons - CO en son correspondant *alcool secondaire* HC - OH suffit aussi pour faire disparaître la coloration de la molécule :

$C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$	Cristaux jaunes.
$C_6H_5 - CO - CH(OH) - C_6H_5$	Incolore.
$C_6H_5 - CH(OH) - CH(OH) - C_6H_5$	Id.

Il en est de même de leur hydratation ; on observe, en effet, fréquemment que ces groupements CO, ou du moins certains d'entre eux, s'ajoutent à une molécule d'eau, le chaînon - CO devenant $\overset{|}{\underset{|}{C}}\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$; dans ce cas-là encore, la coloration de la molécule disparaît :

$(C_2H_5O)CO - CO - CO(OC_2H_5)$	Jaune.
$(C_2H_5O)CO - \underset{HO\ OH}{C} - CO(OC_2H_5)$	Incolore.
$(C_2H_5O)CO - CO - CO - CO(OC_2H_5)$	Jaune-orange.
$- \underset{HO\ OH}{C} - \underset{HO\ OH}{C} - \quad -$	Incolore.

(*) Wahl et Bouveault, *Dicéto-butyrate d'éthyle.* (Bulletin de la Société chimique de France, t. XXXI, année 1904, p. 770.)

Digitized by Google

3. — L'*aldéhyde acétique* $H_3C - CO = O$ observée dans les conditions ordinaires est incolore (*); mais l'*aldéhyde oxalique* $H - O = C - C = O - H$, qui renferme deux fois le groupement $- CO$, est *colorée*. Je ne sache pas qu'il existe un autre exemple d'un corps coloré, constitué exclusivement du groupement $HC = O$ à côté de groupements hydrocarbonés. La rareté exceptionnelle du fait actuel ajoute encore à son intérêt propre. Ce que l'on sait des *dicétones* permet de prévoir que les *aldéhydes malonique*, $O = HC - (CH_2)_2 - CH = O$, *succinique*, $OHC - (CH_2)_2 - CH = O$, et à plus forte raison leurs homologues supérieurs $- (CH_2) -$ 3, 4, etc., seront des corps qui,

---

(*) Il est probable que, de même que l'*acétone* $CH_3 - CO - CH_3$, l'aldéhyde acétique observée sous une couche de *grande épaisseur* manifesterait une coloration *jaune*. Ce corps ne figure pas parmi les nombreux produits examinés par M. Spring [1]; on en devine la raison. Je n'y vois mentionnée, en fait d'aldéhydes proprement dites, que l'*aldéhyde benzoïque* $H_5C_6 - CH = O$. Ont été examinés aussi : l'*acide formique* $\begin{matrix} HC = O \\ OH \end{matrix}$ et son *éther éthylique* $HC < \begin{matrix} O \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, qui renferment le composant $HC = O$, caractéristique de la fonction *aldéhyde*. Ces corps sont *jaunes*, observés sous une grande épaisseur. Voici ce qu'on lit à la page 16 de ce remarquable mémoire : « L'*examen* des » cinquante et un corps mentionnés plus haut a confirmé entière- » ment mes observations antérieures au sujet de la *couleur* des » matières organiques. Les corps organiques sont de couleur *jaune* » plus ou moins foncée, selon l'épaisseur de la couche liquide, si » leur molécule ne renferme aucun groupe *oxyhydrile* (OH). »

[1] *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XXXIII, p. 165, etc. (année 1897).

Digitized by Google

observés dans les conditions ordinaires, ne manifesteront aucune coloration propre.

L'*aldéhyde oxalique*, comme l'ont constaté ses auteurs, se combine vivement à l'eau, en s'y dissolvant dans la forme mono-moléculaire. Il s'y forme sans doute l'hydrate $(HO)_2CH - CH(OH)_2$, qui, à la cryoscopie, se comporte comme l'aldéhyde anhydre elle-même.

Cette solution est *incolore*, alors que celle de ce corps dans des *dissolvants anhydres*, tels que la benzine, l'éther ordinaire, l'éther acétique, la pétroléine, est colorée en *jaune*.

4. — On constate fréquemment que la *coloration* des corps est en rapport avec leur état *thermométrique* actuel. En général, elle va en s'accentuant, parfois même en changeant de nuance, à mesure qu'ils sont portés à une température plus élevée. Je rappellerai à cette occasion, parmi beaucoup d'exemples à citer, ce qu'il en est de certains oxydes métalliques : l'oxyde de zinc ZnO, qui, incolore à froid, devient jaune à chaud; l'oxyde mercurique HgO, qui, de *rouge vif* à la température ordinaire, devient brun et presque *noir* quand on le chauffe; mais l'exemple le plus intéressant sous ce rapport nous est fourni par l'*oxyde perazotique* N_2O_4 ou NO_2. A la température ordinaire, ce corps constitue un liquide *jaunâtre*, clair; refroidi à - 20°, il se solidifie en formant une masse cristalline *incolore*, fusible à - 12°. A 26°, il entre en ébullition; sa vapeur est *brune*, — elle constitue ce que l'on appelle les vapeurs rutilantes, — elle devient de plus en plus foncée en couleur, jusqu'à être presque opaque, à mesure qu'on l'échauffe davantage.

Digitized by Google

Le *glyoxal mono-moléculaire* O = CH - CH = O, comme nous l'apprend son savant auteur, se place, sous ce rapport, à côté de l'*oxyde perazotique* N_2O_4.

En se fondant à 15°, il constitue un liquide *jaune;* bouillant à 50°, sous la pression de 742 millimètres, il donne lieu à une vapeur colorée en *vert émeraude intense;* au-dessous de 16°, il constitue une masse cristalline, formée de prismes *colorés en jaune*, qui, fortement refroidis, deviennent *incolores*.

Ces corps, véritables *caméléons* chimiques, méritent certes de fixer l'attention des physiciens autant que des chimistes; il n'y a pas de doute que ces variations considérables dans la coloration traduisent au dehors des modifications profondes dans le degré d'association moléculaire de ces composés.

5. — Il y a de cela une dizaine d'années, au cours de mes recherches sur la condensation des *aldéhydes* avec les *nitro-paraffines*, je me suis efforcé, sans succès, de condenser le *glyoxal* de Debus, en solution aqueuse, avec le *nitro-méthane* $(NO_2)C'H_3$. J'espérais ainsi obtenir un composé répondant à la formule $(NO_2)CH_2 - CH(OH) - CH(OH) - CH_2(NO_2)$, une sorte d'*érythrite bi-nitrée*, à l'aide de laquelle j'aurais pu arriver jusqu'à l'*érythrite* elle-même.

J'ai lieu d'espérer que le glyoxal mono-moléculaire se prêtera à la réalisation de cette intéressante synthèse.

—

Digitized by Google

Action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales; par H. Micheels et P. De Heen.

L'analyse et la synthèse ont démontré que le magnésium doit figurer parmi les corps nécessaires à la plante.

La solution colloïdale de ce métal exercera-t-elle une action favorisante sur la germination ?

Telle est la question que nous nous sommes d'abord posée.

Pour la résoudre, nous avons eu recours à l'expérience suivante :

Expérience I.

MATÉRIAUX D'ÉTUDE : *Froment.*

Des grains, trempés au préalable pendant vingt-quatre heures dans l'eau distillée, sont déposés sur des tamis formés d'un tissu à larges mailles, placés dans deux cristallisoirs contenant, l'un de l'eau distillée provenant d'un appareil en verre, l'autre la solution colloïdale de magnésium.

Durée de l'expérience : du 11 au 28 novembre 1906.

	Eau distillée.	Solution colloïdale de magnésium.
Nombre des germinations (°/₀)	84	84
Poids moyen des germinations (en grammes)	0.125	0.151
Longueur moyenne de la première feuille (en millimètres)	50	70
Longueur moyenne des racines (en millimètres)	8	50

Digitized by Google

Il résulte nettement de cette expérience et aussi d'autres essais, dont nous nous dispenserons de donner la relation, que la solution colloïdale de magnésium possède un pouvoir favorisant (1).

Il était dès lors intéressant de comparer entre elles, quant à leur action sur les mêmes grains, la solution colloïdale d'étain et la solution colloïdale de magnésium, puis de rechercher l'effet de divers mélanges de ces deux solutions.

Expérience II.

On a procédé de la même façon que dans l'expérience précédente, mais on s'est servi de cinq cristallisoirs, que nous désignerons par les lettres A, B, C, D et E, qui ont reçu respectivement 1,000 centimètres cubes de la solution colloïdale d'étain; 800 centimètres cubes de cette solution additionnés de 200 centimètres cubes de la solution colloïdale de magnésium; 500 centimètres cubes de chacune des deux solutions colloïdales; 800 centimètres cubes de la solution colloïdale de magnésium additionnés de 200 centimètres cubes de la solution col-

---

(1) Peut-être n'est-il pas inutile de signaler ici un travail assez récent de T. Nakamura (1), qui s'est servi de sulfate de magnésium comme engrais. Il s'agissait d'un sol contenant : 1.76 % CaO contre 0.11 % MgO. A six prises d'essai de ce sol, comportant chacune 9kgr6, il a ajouté respectivement 0 gramme, 39gr36, 78gr72, 118gr08, 157gr44 et 196gr80 de $MgSO^4$. Elles donnèrent, sur neuf plantes d'Orge, 100, 123, 169, 146, 37 et 4 grains.

(1) T. Nakamura, *On the improvement of a soil relatively deficient in magnesia.* (Bull. Centr. Agric. Exp. Station Japan, t. I, pp. 30-34.) Résumé par Loew in *Botanisches Centralblatt*, 1907, n° 3.

Digitized by Google

loïdale d'étain ; 1,000 centimètres cubes de la solution colloïdale de magnésium.

Durée de l'expérience : du 29 novembre au 13 décembre 1906.

Cristallisoirs.	A.	B	C.	D.	E.
Nombre des germinations (%)	80	88	96	84	92
Poids moyen des germinations (en grammes)	0.151	0.155	0.182	0.176	0.166
Longueur moyenne de la première feuille (en millimètres)	105	100	105	110	100
Longueur moyenne des racines (en millimètres)	30	70	95	75	85

En comparant les résultats fournis par les solutions colloïdales d'étain et de magnésium pures, on voit que la seconde possède une action favorisante plus marquée que la première.

Mais, dans cette expérience, il convient surtout de remarquer l'effet obtenu par les mélanges des solutions colloïdales.

L'action favorisante est maximale dans un mélange à parties égales des deux solutions (cristallisoir C).

On constate aussi qu'elle est plus marquée dans un mélange de 200 centimètres cubes de la solution colloïdale d'étain pour 800 centimètres cubes de la solution colloïdale de magnésium (cristallisoir D) que dans le mélange en proportions inverses (cristallisoir B).

On observe, de plus, que les mélanges (cristallisoirs B, C et D) ont une action plus efficace que les solutions pures (cristallisoirs A et E).

Digitized by Google

Sur l'eau employée dans les expériences de laboratoire (1); par W. Oechsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier.

Il est nécessaire que les chimistes s'occupent de la qualité de l'eau dont ils se servent pour leurs recherches. Si je publie cette modeste observation, c'est uniquement dans l'espoir de rendre service à mes jeunes confrères.

Lorsqu'il y a trois ans, avec mon élève et préparateur M. Raynaud, j'ai pyrogéné les principaux acides organiques dissous dans la glycérine, j'ai remarqué que plusieurs de ces acides laissaient dégager des gaz, parmi lesquels j'avais cru reconnaître la présence de CO^2. En effet, l'eau de chaux saturée accusait toujours un léger précipité. J'eus alors l'idée de recueillir les gaz sur le mercure, et l'eau de chaux ne donna plus rien.

Il restait à examiner l'eau de la cuve à eau, ce qui fut fait. *Or, cette eau se troublait, puis précipitait par l'eau de chaux*, et c'était là ce qui m'avait induit d'abord en erreur.

J'ajoute que j'ai fait analyser cette eau par un de mes élèves, M. Jules Ventre, répétiteur de chimie générale à l'École d'agriculture de Montpellier, qui m'a communiqué les résultats suivants, dont les principaux ont été vérifiés dans mon service :

Analyse de l'eau du laboratoire.

CO^2 . . . . . (Bicarbonates).	0gr058
CO^3Ca total	0gr030
Sels de Mg	0gr110
Sels de Ca autres que le CO^3Ca. . . .	0gr057
Total exprimé en $CaCl^2$ par litre d'eau .	0gr275
Gaz : CO^2 libre	50cc par litre.

(1) Institut de chimie générale. Montpellier.

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

—

Francotte (*P.*). Les laboratoires maritimes de Naples (station zoologique), de Roscoff, de Banyuls, de Concarneau et de Villefranche à l'Exposition de Liége. Rapport adressé au Président de la Classe III, groupe I. Bruxelles, extr. in-8° (44 p. et 8 pl.).

Lancaster (*A.*). Les lancers de ballons-sondes du Service météorologique de Belgique. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (10 p.).

Rutot (*A.*). La géologie appliquée à la démonstration de l'authenticité des silex taillés paléolithiques de la vallée de la Haine. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (27 p.).

— Les découvertes de M. Commont à Saint-Acheul. Un sifflet en phalange de cheval. Découvertes de poteries de l'âge du métal à Leval-Trahegnies. Découverte d'un nouveau squelette de mineur préhistorique à Strépy. Science d'amateur. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (31 p. et 2 pl.).

Duran Loriga (*Juan*). Note necrologica acerca del matematico belga teniente general José Maria De Tilly. Madrid, 1906; extr. in-8° (3 p.).

Zunz (*Edgar*). Contribution à l'étude de la digestion gastrique de la viande crue et de la viande cuite chez le chien. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (36 p.).

— Die Eiweissverdauung im Magen. Wiesbaden, 1906; extr. in-8° (42 p.).

Digitized by Google

BRUXELLES. *Institut de botanique.* Recueil publié par L. Errera, tome II. 1906; in-8°.

— *État Indépendant du Congo.* Mission Émile Laurent (1903-1904). Énumération des plantes récoltées par Émile et Marcel Laurent; par E. De Wildeman, 4e fascicule. Bruxelles, 1907; in-8°.

Congrès international pour l'étude des régions polaires, tenu à Bruxelles du 7 au 11 septembre 1906, sous le haut patronage du Gouvernement belge. Rapport d'ensemble. Documents préliminaires et compte rendu des séances. Bruxelles, 1906; in-8°.

—

ALLEMAGNE ET AUTRICHE-HONGRIE.

de Ball (*Dr L.*). Die Radau'sche Theorie der Refraktion. Vienne, 1906; in-8° (60 p.).

Römer (*F.*). Die wissenschaftlichen Ergebnisse der deutschen Tiefsee-Expedition auf dem Dampfer « Valdivia », 1898-1899. Iéna, 1906; extr. in-8° (14 p. et 13 fig.).

BUDAPEST. *Institut royal géologique de Hongrie.* Carte, zone 25, coll. XXVI : Krassova et Teregova, 1903 (une feuille in-plano).

IÉNA. *Medicinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft.* Denkschriften, Band VI, 2. Theil: Zoologische Forschungsreisen in Australiën. 1906; in-4°.

BERLIN. *Kön. Meteorologisches Institut.* Ergebnisse der Niederschlags-Beobachtungen im Jahre 1903. 1906; in-4°.

PRAGUE. *K.K. Sternwarte.* Astronomische Beobachtungen 1900-1904 (L. Weinek). 1907; in-4°.

Digitized by Google

VIENNE. *Internationale Erdmessung*. Publikationen : Die astronomisch-geodätische Arbeiten des K. u. K. Militärgeographischen Institutes, Band XXI. 1906; in-4°.

—

Sanchez (Diodoro). Biografia de Jose Maria Gonzalez Benito, antiguo director del Observatorio de Bogota. Bogota, 1907 ; in-8° (99 p.).

RIO DE JANEIRO. *Observatorio*. Annuario, 1906.

WASHINGTON. *Smithsonian Institution*. Contributions from the U. S. national Herborium, volume XI. 1906.

LUND. *Museo*. En Samling af Afhandlinger om de i det indre Brasiliens Kalkstenshuler, af Professor Dr. Peter Vilhelm Lund : Dyre-og Menneskeknogler, Bind III, forste Halfbind. Copenhague, 1906; in-4°.

—

PARIS. *Académie des sciences*. Mémoires, tomes XLVIII et XLIX. 1905-1906. 2 vol. in-4°.

—

LONDRES. *Board of Education, South Kensington*. Report made to the solar physics committee upon the work done from 1st January to 31st December 1906 ; in-8°.

— *Royal Society*. Report to the Government of Ceylon on the pearl oyster fisheries of te Gulf of Manaar, part V. 1905; in-4°.

—

Digitized by Google

Gautier (*R.*). Résumé météorologique de l'année 1905 pour Genève et le Grand Saint-Bernard. Genève, 1906; in-8°.

— Observations météorologiques faites aux fortifications de Saint-Maurice, 1904 et 1905. Genève; in-8°.

STOCKHOLM. *Musée du Nord.* Om Handtverksämbetena under Medeltiden, af Gunnar Hazelius. 1906; in-8°.

COPENHAGUE. Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Rapports et procès-verbaux des réunions, volume VI. 1905-1906; in-4°.

MADRID. *Observatorio.* Resumen de las observaciones meteorologicas, 1899-1900. Anuario para 1907.

SAN FERNANDO. Almanaque nàutico para 1908; in-8°.

BUCAREST. *Académie roumaine.* Analele, sectiunii sciintifice, tome XXVIII, 1905-1906; in-4°.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 2 février 1907.*

Correspondance.

Approbation royale de l'élection de M. G. Cesàro en qualité de membre titulaire. — Congrès international de zoologie à Boston (M. Pelseneer délégué). — Deux centième anniversaire de naissance de Ch. Linné, célébré à l'Université d'Upsal (lettre de félicitations). — Société impériale russe de géographie (célébration du quatre-vingtième anniversaire de naissance de son vice-président, le sénateur Pierre Semenow. Félicitations). — Remerciements de M. Moissan pour les félicitations au sujet de son Prix Nobel. — Quatrième centenaire de l'Université d'Aberdeen (remerciements pour les félicitations de l'Académie). — Billet cacheté déposé par M. Ch. Lagrange. — Ouvrages offerts. — Travaux manuscrits à l'examen. 80

Concours annuels

Programme pour 1908 et question pour 1909 . . . . . 82, 85

Rapports.

Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau sur les demandes de MM. Legros, Cerfontaine et Lams de pouvoir aller occuper les tables belges à la Station zoologique de Naples 86

Rapport de M. Spring : (Sur l'eau employée dans les expériences de laboratoire; par W. Oechsner de Coninck) . . . . . *ib.*

Élections.

Prix décennal des sciences minéralogiques (liste de dix candidats pour le choix du jury de la deuxième période) . . . *ib.*

Communications et lectures.

Sur la connaissance du feu aux époques préhistoriques; par A. Rutot 87

Observations au sujet et à l'occasion de l'aldéhyde oxalique; par L. Henry 94

Action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales; par H. Micheels et P. De Heen . . 119

Sur l'eau employée dans les expériences de laboratoire; par W. Oechsner de Coninck 122

Liste des ouvrages présentés. 123

Digitized by Google

AUG 13 1907

161

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 3

BRUXELLES

HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE

Rue de Louvain, 112

1907

Digitized by Google

Digitized by Google

AUG 13 1907

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 3

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 2 mars 1907.

M. C. Le Paige, directeur.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. J. Fraipont, *vice-directeur;* Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis et Aug. Lameere, *membres;* Ch.-J. de la Vallée Poussin, F. Swarts, Th. Durand, Max Lohest, A. Rutot et Victor Willem, *correspondants.*

MM. P. Mansion, G. Cesàro et J. Massau ont motivé leur absence.

Digitized by Google

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel fait savoir que dès qu'il a appris la mort de M. Henri Moissan (1), il a écrit à MM. les Secrétaires perpétuels de l'Académie des sciences de Paris, en ces termes :

« C'est avec une véritable joie que l'Académie royale de Belgique, qui s'honorait de compter Henri Moissan parmi ses associés, avait salué le Prix Nobel qui lui avait été décerné aux applaudissements de tous les corps savants.

» Aujourd'hui que la mort frappe ce grand Français, l'Académie vous prie de croire, Messieurs, combien elle s'associe à la douleur de l'Institut dont Moissan était une des gloires. »

MM. Berthelot et Darboux ont répondu :

« L'Académie des sciences a reçu dans sa séance du 25 février la lettre de condoléance que vous avez bien voulu lui adresser au nom de l'Académie royale de Belgique et en votre nom personnel, à l'occasion de la mort de M. Henri Moissan, membre de la Section de chimie.

» Nous avons l'honneur de vous transmettre les remerciements de l'Académie pour ce témoignage de haute estime et de douloureuse sympathie dont vous voulez bien honorer la mémoire de notre regretté confrère. »

---

(1) Né à Paris le 28 septembre 1852, décédé en la même ville le 20 février 1907.

Digitized by Google

— M. le Secrétaire perpétuel notifie ensuite la mort du professeur de chimie à l'Université de Saint-Pétersbourg, Dimitri Ivanovitch Mendeléeff, également associé de la Section des sciences mathématiques et physiques, né à Tobolsk le 27 janvier 1854, décédé le 2 février dernier, à Saint-Pétersbourg.

L'œuvre capitale de l'illustre savant russe, ajoute-t-il, est la classification des éléments chimiques au double point de vue des grandeurs relatives de leurs poids atomiques et de leurs volumes. Cette classification, qui a reçu l'accueil le plus favorable, relie les poids atomiques des corps simples avec l'ensemble de leurs propriétés chimiques, classification qui a valu à M. Mendeléeff, selon M. Marcelin Berthelot, une réputation universelle.

Les condoléances de la Classe ont été aussi exprimées à l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg.

— Le Comité géologique de la Russie annonce la mort de son géologue en chef, M. Nicolas Sokolov, décédé le 2/15 février 1907, à Saint-Pétersbourg.

— La Smithsonian Institution de Washington annonce l'élection de son nouveau secrétaire, Charles Doolittle Walcott, qui succède à feu Samuel Pierpont Langley.

— Le Comité pour la célébration du troisième centenaire de la mort du naturaliste U. Aldrovandi annonce qu'il tiendra sa séance commémorative à Bologne, le 12 juin prochain.

— Le quatrième Congrès international des mathématiciens aura lieu à Rome du 6 au 11 avril 1908.

Digitized by Google

— Hommages d'ouvrages :

1° *Quelques remarques sur* Polyporus Rostkowii *Fr., espèce nouvelle pour la Flore belge;* par Ch. Van Bambeke;

2° *Impressions de la nature équatoriale. — Comment les plantes vivaces sortent de terre au printemps. — La guerre et les alliances entre animaux et végétaux. — Les Muscinées du littoral belge. — L'évolution et ses facteurs. — Sommaire du cours de botanique fait en candidature en sciences naturelles;* par Jean Massart;

3° *Action de la teinture de strophantus et de la strophantine sur le rythme du cœur;* par Charles Liagre;

4° *Émile Laurent, 1861-1904;* par E. De Wildeman;

5° *L'algèbre de Jaques Peletier du Mans départie an deus livres* (*XVI*e *siècle*), *etc.;* par H. Bosmans.

— Remerciements.

PRIX THÉOPHILE GLUGE.

M. Léon Fredericq donne lecture de son rapport, auquel ont adhéré MM. Masius et Willem, sur les résultats de la troisième période (1905-1906) du concours pour le prix de physiologie fondé en mémoire de Théophile Gluge, ancien membre de la Classe.

La Classe reporte à sa prochaine séance l'adoption des conclusions de ce rapport, lequel sera préalablement imprimé à cet effet et envoyé en épreuve à tous les membres.

Digitized by Google

ASSOCIATION INTERNATIONALE DES ACADÉMIES.

Le Comité permanent de la troisième session triennale envoie, en vue de l'assemblée générale qui aura lieu les 29 mai prochain et jours suivants :

1° Une requête de l'Académie royale des sciences exactes, physiques et naturelles de Madrid, demandant le renvoi à une commission spéciale du système de M. Torres Quevedo, pour la description symbolique des machines. — Renvoi pour rapport préalable à M. Massau;

2° Une requête de MM. Couturat et consorts avec une lettre du Comité précité demandant l'appui des Académies pour le choix d'une langue auxiliaire internationale. — Impression des deux pièces et communication aux membres en vue de pouvoir se prononcer en connaissance de cause dans la séance du 13 avril.

M. le Secrétaire perpétuel ajoute que, conformément à la demande que lui avait exprimée la Classe des sciences dans sa séance du 2 février, il a donné lecture à la Classe des lettres, dans sa séance du 4 du même mois, de la note de M. Mansion relative à cette langue auxiliaire, note qui a figuré dans le *Bulletin* (sciences) de la séance du 14 décembre, page 855.

La Classe des lettres, dit-il, m'a chargé de répondre à la Classe des sciences qu'elle prenait notification de cette communication.

Digitized by Google

RAPPORTS.

—

Il est donné lecture des rapports suivants :

1° De MM. Massau et Le Paige, sur une communication de M. A. Quanjel *Sur les équations canoniques.* — Dépôt aux archives;

2° De MM. de la Vallée Poussin, Deruyts et Neuberg, sur un travail de M. P. Ubaghs : *L'intégration des différentielles totales d'ordre quelconque exprimées sous forme explicite ou sous forme implicite.* — Renvoi à l'auteur avec les rapports.

—

L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones; par P. Bruylants.

Rapport de M. A. Jorissen, premier commissaire.

« M. P. Bruylants a constaté que les aldéhydes agissent sur le spectre d'absorption de l'hémoglobine, et propose d'appliquer à l'identification de ces composés une méthode semblable à celle dont l'analyse chimique tire parti pour caractériser l'oxyde carbonique.

D'après les observations de l'auteur, si l'on ajoute une petite quantité d'une aldéhyde à une solution à 4 °/₀ de sang défibriné, additionnée de sulfure ammonique jaune, il se produit une réaction assez rapide : la solution prend une coloration brune et se caractérise par un spectre d'absorption déterminé.

De nombreux représentants du groupe des aldéhydes, appartenant tant à la série grasse qu'à la série aromatique, soumis à l'expérience dans les conditions indiquées,

Digitized by Google

se sont comportés de la même façon, tandis que les cétones, dont les propriétés, comme on le sait, se rapprochent beaucoup de celles des aldéhydes, ne modifient pas le spectre d'absorption de l'hémoglobine. Des doses minimes d'aldéhydes suffisant pour provoquer la réaction, les résultats obtenus par M. Bruylants méritent d'autant plus d'attirer l'attention que, dans l'état actuel de nos connaissances, les méthodes analytiques permettant de caractériser les aldéhydes et les cétones comportent généralement des manipulations assez compliquées ou l'emploi de notables quantités de substance.

Après avoir développé une série de considérations sur les propriétés des aldéhydes polymérisées et des aldéhydes complexes, dont il a étudié l'action sur le spectre d'absorption de l'hémoglobine, l'auteur fait entrevoir la possibilité d'appliquer la méthode qu'il préconise au dosage des aldéhydes, et annonce qu'il poursuit ses recherches en vue de préciser les conditions dans lesquelles la détermination quantitative de ces composés pourrait être effectuée par l'analyse spectrale.

Les observations consignées dans ce travail sont intéressantes à divers titres; considérés plus spécialement au point de vue de l'analyse organique, les résultats obtenus par l'auteur montrent que le procédé simple et très sensible dont il donne la description est de nature à fournir d'utiles indications aux chimistes qui s'appliquent soit à l'essai des médicaments et des aliments, soit à la phytochimie.

Nous avons donc l'honneur de proposer à la Classe de voter l'insertion de la note de M. P. Bruylants dans le *Bulletin* de la séance. »

—

Digitized by Google

Rapport de M. Louis Henry, second commissaire.

« Le mémoire de M. Pierre Bruylants m'intéressait vivement, tout autant peut-être par la personnalité de son auteur que par la nature de la question assez extraordinaire en apparence qui y est traitée. M. Pierre Bruylants, encore élève de mon laboratoire, porte un nom qui est bien connu de l'Académie, et qui, à la suite de celui de Stas, occupe déjà une grande place dans les annales de la chimie légale en Belgique.

Après avoir si souvent autrefois présenté à l'Académie les travaux du père, il m'a été agréable d'en présenter un qui commence la série de ceux que l'on peut, j'aime à l'espérer, attendre de son fils.

Conçu surtout au point de vue objectif, le rapport de mon savant confrère fait connaître suffisamment à la Classe le contenu et l'importance du mémoire de M. Pierre Bruylants. Je puis donc me dispenser de revenir sur les faits curieux qui y sont relatés et qui, je n'en doute pas, sont bien observés; ces faits, comme le remarque déjà M. Jorissen, acquerront une valeur plus haute encore, alors qu'ils auront servi, comme l'annonce leur auteur, à établir une méthode propre à faire l'analyse quantitative d'huiles essentielles naturelles, du moins à déterminer leur teneur en composés de nature aldéhydique.

La Classe sera, je n'en doute pas, d'accord avec moi pour engager M. Pierre Bruylants à continuer ses intéressantes recherches et elle décidera, comme j'ai l'honneur de le lui proposer à la suite de M. Jorissen, l'insertion de son mémoire dans le *Bulletin* de ses séances. »

La Classe adopte les conclusions des rapports de ses commissaires.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES INDICES DE RÉFRACTION. — *Emploi du goniomètre de Wollaston, sans adjonction d'aucun appareil spécial, pour la mesure des indices;* par G. Cesàro, membre de l'Académie.

Dans cette méthode, au lieu de déduire l'indice de réfraction de la mesure de l'angle minimum de déviation, on se fixe d'avance la déviation 2α et l'on cherche les deux positions, l'une en deçà l'autre au delà du minimum, pour lesquelles le faisceau réfracté subit la déviation 2α; l'angle u, dont le prisme doit tourner autour de son arête pour passer de l'une de ces positions à l'autre, joint à l'angle φ du prisme et à la valeur 2α de la déviation, suffisent pour calculer l'indice.

*
* *

Corps monoréfringents. — Supposons qu'il s'agisse d'un corps isotrope et que l'on emploie le goniomètre ordinaire à lunettes; la pratique de l'opération est très simple. Après avoir placé les deux lunettes sous l'angle 2α (plus grand que le minimum de déviation), on donne au cristal un mouvement de rotation jusqu'à ce que l'on obtienne la coïncidence de l'image par réfraction de la fente du collimateur avec le trait du réticule de la lunette-

Digitized by Google

viseur; on fait une lecture au vernier mesurant la rotation du cristal, puis continue cette rotation, sans toucher aux lunettes, jusqu'à ce que l'on obtienne de nouveau la coïncidence; une seconde lecture donne, par différence, l'amplitude u de la rotation.

Calcul de l'indice. — Supposons que l'on parte d'une position dans laquelle la face réfringente est presque parallèle au faisceau lumineux incident; en effectuant la rotation dans le sens de la flèche (fig. 1), l'angle d'inci-

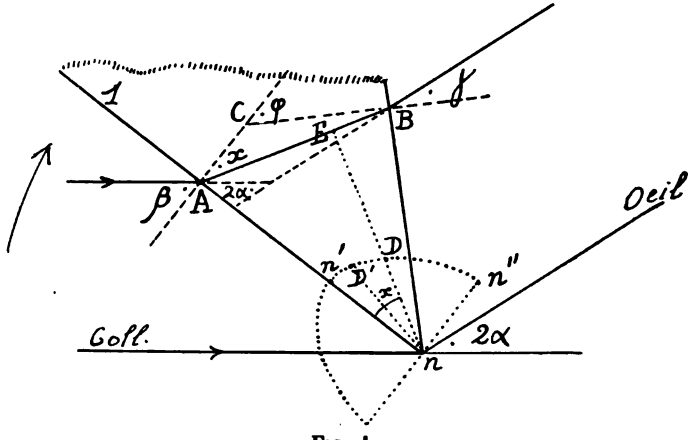


Fig. 1.

dence β, d'abord presque droit, va en diminuant et l'on arrive à une première position dans laquelle le faisceau lumineux qui émerge du prisme fait l'angle 2α avec le faisceau incident. Nous appelons x l'angle de réfraction à l'entrée du prisme, γ l'angle d'émergence, $\varphi - x$ étant l'angle d'incidence relatif à la seconde réfraction. En continuant la rotation, après avoir dépassé le minimum de déviation, on rencontre une seconde position pour

Digitized by Google

laquelle la traversée du prisme s'exécute encore parallèlement à la même droite AB, mais en sens inverse, l'angle d'incidence sur la face 1 étant γ et l'angle d'émergence devenant β. Il est clair que l'angle u dont le prisme a dû tourner pour passer d'une position à l'autre est la différence des angles β et γ que la normale à la face 1 fait, dans ces deux positions, avec la direction des rayons venant du collimateur; on a donc, entre les inconnues β, γ, n, x, les quatre équations

$$\beta - \gamma = u$$
$$\beta + \gamma = 2\alpha + \varphi$$
$$\sin\beta = n \sin x$$
$$\sin\gamma = n \sin(\varphi - x);$$

les deux premières donnent β et γ; puis des deux dernières, on tire

$$\operatorname{tg}\left(x - \frac{\varphi}{2}\right) = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} \operatorname{tg}\frac{u}{2} \cot\left(\alpha + \frac{\varphi}{2}\right), \qquad (1)$$

(*) $$n = \frac{\sin\left(\alpha + \frac{\varphi + u}{2}\right)}{\sin x}. \qquad (2)$$

Corps biréfringents. — On peut déterminer par cette

(*) En éliminant x entre les équations (1) et (2), on obtient

$$n^2 \sin^2\varphi = \sin^2\beta + \sin^2\gamma + 2 \sin\beta \sin\gamma \cos\varphi.$$

En remplaçant dans cette équation (qui peut être obtenue directement sur la figure) β et γ par les valeurs tirées des deux premières équations, on aurait n en fonction des données 2α, u et φ. Mais cette formule est incommode pour le calcul numérique. D'ailleurs, on va voir que la valeur de x est nécessaire lorsqu'il s'agit de corps biréfringents.

Digitized by Google

méthode les trois indices principaux d'un cristal à l'aide d'un seul prisme taillé avec son arête dirigée suivant un axe d'élasticité, et une face en coïncidence avec l'un des plans principaux passant par cet axe.

En effet, l'opération, effectuée comme il a été dit ci-dessus, donnera deux images et deux indices; l'un de ces indices est l'indice principal n dirigé suivant l'arête du prisme, l'autre est le second axe de l'ellipse nD (fig. 1) découpée dans l'ellipsoïde inverse par le plan nDE normal à AB, plan dont l'équation (1) nous donne la direction. Une seconde opération, effectuée après avoir changé l'angle de déviation 2α, nous donnera deux indices, dont l'un doit théoriquement être identique à l'un de ceux obtenus dans la première opération, l'autre représentant un rayon nD′ de la même ellipse principale, rayon faisant avec l'axe n' de celle-ci l'angle x' calculé par la formule (1). On connaîtra donc dans l'ellipse principale deux rayons vecteurs nD, nD′ et les angles x, x' que ces rayons font respectivement avec l'axe n'; la courbe est donc déterminée. En désignant nD et nD′ respectivement par n_x et $n_{x'}$, on obtient, pour les indices principaux cherchés,

$$n' = n_x n_{x'} \sqrt{\frac{\sin(x' + x)\sin(x' - x)}{n_{x'}^2 \sin_{x'}^2 - n_x^2 \sin_x^2}},$$

$$n'' = n_x n_{x'} \sqrt{\frac{\sin(x' + x)\sin(x' - x)}{n_x^2 \cos_x^2 - n_{x'}^2 \cos_{x'}^2}}. \qquad (3)$$

* * *

Limites entre lesquelles on peut se donner la déviation 2α. — Imaginons que l'angle d'incidence β prenne toutes les valeurs possibles, en partant de $\beta = 90°$, et calculons

Digitized by Google

les valeurs correspondantes de 2α. Lorsque β diminue, 2α commence par diminuer jusqu'au moment où $x = \frac{\varphi}{2}$, puis croît jusqu'au moment où le rayon qui sort du prisme rase la face d'émergence. L'angle 2α varie donc entre la valeur qu'il prend pour $\beta = 90°$ et sa valeur minima. Le tableau qui suit donne les angles indiquant la marche du phénomène dans le cas particulier (*) d'un prisme de 45° taillé dans une substance d'indice $n = 1,621$.

β	90°	38°20′25″	11°14′44″
x	38°20′25″	22°30′	6°39′35″
$\varphi - x$	6°39′35″	22°30′	38°20′25″
γ	11°14′44′	38°20′25″	90°
2α	56°14′44″	51°40′50″	56°14′44″

On voit que 2α peut être pris entre

51°41′ et 56°15′.

Avec un corps isotrope, on pourra donc varier les expériences en donnant à 2α telle ou telle valeur.

S'il s'agit d'un corps biréfringent, on peut observer que l'angle x, fait par le rayon de l'ellipse principale avec son axe n' (fig. 1), ne peut varier que de 38°20′ à 6°40′, de sorte que l'ellipse ne peut être explorée que dans la région assez étroite comprise entre ces rayons extrêmes. Le procédé exige donc des mesures précises; avec des mesures approximatives, on ne pourra obtenir que l'indice n dirigé suivant l'arête et, approximativement, l'indice n' situé dans la face du prisme. Dans ce cas, un second prisme de même arête, mais ayant une

(*) Voir page 156 les expressions des limites dans le cas général.

Digitized by Google

face passant par n'', permettra d'explorer la partie de l'ellipse qu'il était impossible d'atteindre par le premier prisme.

* * *

Seconde méthode. — On peut ne considérer qu'une seule des deux positions de coïncidence qui correspondent à la même déviation 2α, *si l'on part* (fig. 2) *de*

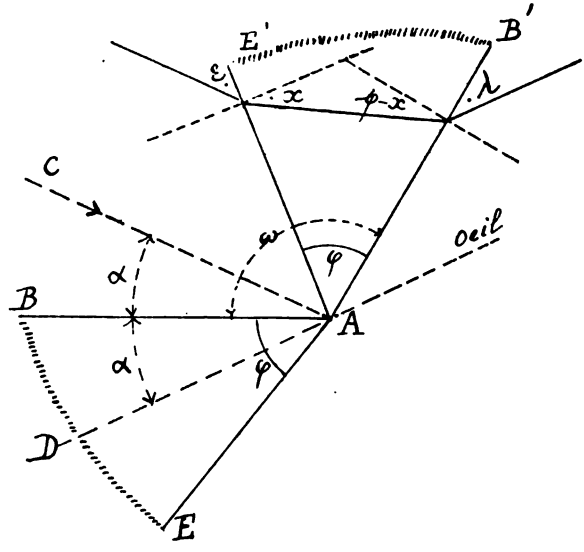


FIG. 2.

la position dans laquelle l'image par réflexion sur l'une des faces AB *du prisme est dans la position de coïncidence.* En faisant tourner le prisme jusqu'à ce que l'image réfractée vienne se mettre dans la position de coïncidence (le faisceau pénétrant dans le prisme par la face AE'), la rotation effectuée ω, jointe à 2α et à l'angle du prisme, permettent de calculer l'indice.

Digitized by Google

Calcul de l'indice. — Dans la position initiale, la face AB bissèque l'angle 2α. Après rotation ω, lorsque l'image réfractée de C vient en D, en observant que

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \omega - \varphi - \alpha \\ \lambda &= 180^\circ - (\omega + \alpha), \end{aligned} \tag{4}$$

on a

$$\begin{aligned} \cos(\omega - \alpha - \varphi) &= n \sin x \\ -\cos(\omega + \alpha) &= n \sin(\varphi - x). \end{aligned} \tag{5}$$

Ces équations donnent x, puis n :

$$\begin{gathered} \operatorname{tg}\left(x - \frac{\varphi}{2}\right) = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} \cot\left(\alpha + \frac{\varphi}{2}\right) \operatorname{cotg}\left(\omega - \frac{\varphi}{2}\right), \\ n = \frac{\cos(\omega - \alpha - \varphi)}{\sin x}. \end{gathered} \tag{6}$$

Corps monoréfringents. — S'il s'agit d'un corps isotrope, et qu'après avoir lu ω on continue la rotation jusqu'à obtenir la seconde position de coïncidence, la nouvelle lecture ω' peut servir de contrôle à la première. En effet, dans cette seconde position, la valeur de ε devient ce que l'angle λ est dans la première position; on a donc, d'après (4),

$$\omega' - \varphi - \alpha = 180^\circ - \omega - \alpha,$$

ou

$$(^*) \qquad \omega' + \omega = 180^\circ + \varphi. \tag{7}$$

(*) Ceci se voit aussi dans la valeur de n obtenue par l'élimination de x entre les équations (5) :

$$n^2 \sin^2\varphi = \sin^2\omega + \sin^2(\omega - \varphi) - 2 \sin\omega \sin(\omega - \varphi) \cos(2\alpha + \varphi);$$

on voit que n ne change pas lorsqu'on remplace dans le second membre ω par $180^\circ + \varphi - \omega$.

Digitized by Google

Si donc les deux lectures sont également probantes, et que l'écart est acceptable, on adoptera pour ω la moyenne entre la valeur obtenue par la première lecture et celle tirée de (7), c'est-à-dire

$$\Omega = 90^\circ + \frac{\varphi}{2} - \frac{\omega' - \omega}{2}.$$

Corps biréfringents. — Dans le cas d'un corps biréfringent, la relation (7) n'existe plus pour les rayons qui vibrent dans la section du prisme : l'ellipse principale ayant changé de position lors de la rotation ω', l'angle ε de la seconde position n'est plus que voisin de l'angle λ de la première. Les deux lectures ω et ω' donneront donc, par les équations (6), les deux indices n_x, $n_{x'}$, qui servent à calculer les indices principaux n' et n'' à l'aide des équations (3). De sorte que si les mesures sont susceptibles de beaucoup de précision et que l'angle 2α est convenablement choisi, une seule expérience suffit pour obtenir les trois indices principaux.

*
* *

Goniomètre à axe horizontal, à trois lunettes. — M. A. Picart construit actuellement un goniomètre spécial, à limbe vertical (*). C'est un goniomètre de

(*) Les personnes qui font un usage courant du goniomètre savent l'énorme différence qu'il y a entre la disposition de Wollaston et celle de Babinet au point de vue de la commodité et de la rapidité de placement du cristal, surtout lorsqu'il s'agit de très petits cristaux chargés de facettes ; la principale difficulté dans la disposition de Babinet provient de ce que le cristal se trouve trop loin de l'œil, et c'est cette difficulté que j'ai voulu éviter en plaçant le limbe verti-

Digitized by Google

Wollaston ordinaire, à axe horizontal, additionné d'un disque gradué immobile, parallèle au limbe du goniomètre, et largement évidé en son centre pour permettre le placement du cristal et la rotation de celui-ci et de son support.

Sur ce disque (fig. 3) se meuvent trois lunettes : C est le collimateur-éclaireur à fente horizontale, E la petite lunette astronomique à tirage, réglée à l'infini, servant de viseur. La troisième lunette D est un collimateur servant de mire : verre dépoli, éclairé, avec trait de repère parallèle à la fente lumineuse du collimateur, placé au foyer principal d'une lentille. Cette troisième lunette sert surtout dans le placement du cristal : après avoir fixé C et D à la distance angulaire 2α choisie, on relève la lunette E et l'on effectue le placement en mettant l'œil très près du cristal, comme dans le goniomètre de Wollaston ordinaire, et en prenant comme mires la fente lumineuse de C et le trait de repère de D; pour bien distinguer les images de ces mires, on peut

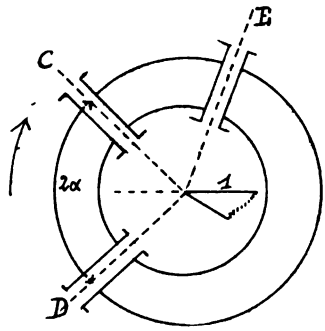


Fig. 3.

calement et en employant une troisième lunette, qui sert de repère pendant l'orientation du cristal, orientation qui s'effectue sans employer la lunette-viseur. D'autre part, si l'on emploie un collimateur, il faut bien employer comme viseur une lunette astronomique, car si l'on observe la fente lumineuse à l'œil, les rayons que l'on perçoit ne sont pas parallèles, et l'erreur d'excentricité n'est pas évitée.

Digitized by Google

interposer une loupe entre l'œil et le cristal. La bonne orientation du prisme étant obtenue, on amène E dans le prolongement de D, puis donne au prisme un mouvement de rotation non mesuré jusqu'à ce que l'image de C, vue par réflexion sur l'une de ses faces, vienne en coïncidence avec D; on continue alors la rotation avec le limbe gradué du goniomètre jusqu'à ce que l'image réfractée de C parvienne à la coïncidence : on lit l'angle au limbe du goniomètre, puis continue la rotation dans le même sens jusqu'à ce que l'on parvienne à la seconde position de coïncidence.

Emploi du goniomètre de Wollaston, sans adjonction d'aucun appareil spécial, pour la mesure des indices.

C'est la partie essentielle de ma communication. Pour les mesures difficiles des angles des cristaux, le goniomètre de Wollaston est un outil précieux : dans des mains habituées, il permet de traiter des cristaux presque microscopiques, de chercher les incidences relatives à des facettes qui ne sont visibles qu'à la loupe et d'obtenir des résultats approximatifs là où un instrument plus perfectionné ne peut rien donner.

La méthode que je viens d'exposer a été imaginée pour essayer d'employer le même instrument dans toute sa simplicité, pour la mesure des indices, dans des cas analogues aux précédents, cas présentant des difficultés pour l'orientation du cristal ou par la perception de l'image, et dans lesquels on peut se contenter d'un résultat approché.

Les formules (6) résolvent le problème lorsque la déviation 2α est connue; or, celle-ci peut s'obtenir soit par une mesure directe, soit, ce qui est préférable, en appli-

Digitized by Google

quant la méthode à un corps d'indice connu, l'élimination de x entre les équations (6) donnant

$$\cos(2\alpha + \varphi) = \frac{1 - n^2 \sin^2\varphi - \cos\varphi \cos(2\omega - \varphi)}{2 \sin\omega \sin(\omega - \varphi)}. \qquad (8)$$

Dans l'application du procédé, on trouve une difficulté dans le choix des mires : si l'on considère les plans joignant l'axe de l'instrument aux mires, l'angle de ces deux plans doit avoir une valeur comprise parmi les valeurs possibles de la déviation 2α; ainsi, pour un prisme de 45° taillé dans un corps d'indice 1,621, on a vu (p. 139) que cet angle est compris entre 31°41′ et 56°15′; la distance entre les deux mires, ainsi que leurs distances à l'axe de l'instrument, doivent être réglées par cette condition. Pour éviter la courbure des images, le mieux, si l'on a la place nécessaire, est d'écarter beaucoup l'instrument des mires, en rapprochant celles-ci entre elles en conséquence.

*
* *

Dans les essais qui suivent, le goniomètre était placé à environ quatre mètres de distance du mur portant les mires (mire supérieure : mince baguette métallique d'une croisée; mire inférieure : trait horizontal tracé sur le mur, un peu au-dessus du plancher); le faisceau lumineux venant de la mire supérieure traverse, avant de passer dans le cristal, un verre coloré en rouge par l'oxyde cuivreux; les images de la mire sont très nettes mais incurvées sur les bords; on amène à la coïncidence la partie médiane de l'image. L'œil, placé très près du cristal, un peu excentriquement par rapport à l'axe du faisceau, perçoit latéralement la seconde mire, en même temps

Digitized by Google

que l'image réfractée, la coïncidence s'effectuant avec une netteté et une commodité remarquables; on arrive rapidement à obtenir des résultats très concordants, comme on peut le voir dans les tableaux qui suivent.

La position de départ est celle dans laquelle l'image réfléchie par la face du biseau qui servira de face d'émergence est dans la position de coïncidence. Les rotations s'effectuent vers l'observateur. Pour chaque mesure : ω, ω_1, ω'_1, ω', il est bon de revenir à la position initiale.

En examinant la double image à travers un nicol, on peut savoir quelle est l'image qui correspond au rayon vibrant suivant l'arête du prisme.

* * *

Détermination du 2α de l'installation. — La valeur de 2α a été obtenue à l'aide d'un petit cristal de quartz; le prisme naturel employé est formé par une face e^2 et une face p, faces non adjacentes choisies comme l'indique la figure 4; ce prisme a pour angle

$$\varphi = 38°15'. \qquad (*)$$

(*) Pour la pose du cristal, on se place d'abord de côté, en face de l'axe du goniomètre, et fixe la face e^2 verticalement, bien au milieu du support; par rotation, on amène p à être horizontale; dans cette position, on voit nettement si p est trop haute ou trop basse par rapport à l'axe, etc. Parmi les moyens à employer pour vérifier si l'intersection de deux faces passe par l'axe de rotation, j'en citerai un qui m'a déjà servi pour mesurer l'angle de deux facettes non miroitantes : l'une d'elles étant mise au point, dans une position sensiblement horizontale, à l'aide d'une loupe fixe très grossissante, on amène l'autre, par rotation, dans la position où elle se trouve aussi au point. Etc.

Digitized by Google

La coïncidence par réflexion est établie sur p; pendant la rotation, on aperçoit la double image produite par le faisceau qui pénètre dans le cristal par e^2; pendant l'ascension de la double image, on lit ω pour l'image supérieure, ω_1 pour l'inférieure; en continuant la rotation, l'image descend; on lit ω'_1 pour l'image inférieure, ω' pour la supérieure. Voici les résultats, moyennes d'un grand nombre de mesures très concordantes :

ω	ω_1
73°8′	73°26′
ω'_1	ω'
144°19′	144°55′.

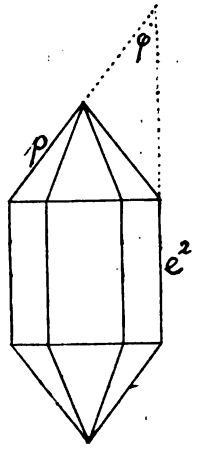


FIG. 4.

L'image supérieure $\omega\omega'$ correspond à des rayons vibrant suivant l'axe du goniomètre, c'est-à-dire aux rayons ordinaires. En partant de

$$\varphi = 38°13', \qquad \omega = 73°8', \qquad n = 1,5418,$$

la formule (8) donne

$$\alpha = 17°2'.$$

* * *

Indices de la topaze. — La valeur de α étant connue, on a appliqué la méthode à trois lames de topaze respectivement parallèles aux trois plans principaux, portant chacune deux biseaux parallèles aux deux axes d'élasticité qu'elle contient. Des valeurs mesurées pour ω, on déduit x, puis n, à l'aide des formules (3).

Digitized by Google

Lame g^1 (fig. 5). *Biseau* n_p; $\varphi = 45°23'$

	Première position.		Seconde position.	
	Première image.	Seconde image.	Seconde image.	Première image.
	96°43′	98°14′	126°25′	128°11′
	96°45′	98°18′	126°25′	128°12′
ω	96°44′	98°16′	126°25′	128°11′,5
x	30°52′48″	30°4′	15°41′6″	14°44′50″
n	1,60925	1,6179	1,6215	1,6119

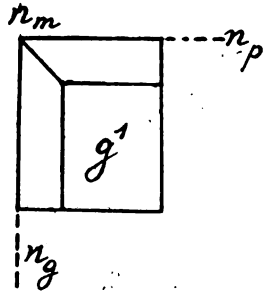


Fig. 5.

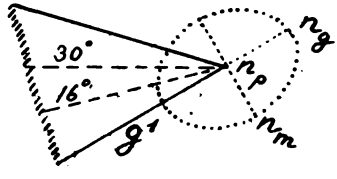


Fig. 6.

La moyenne des résultats relatifs à la première image donne

$$n_p = 1,611;$$

la seconde image est relative à deux rayons qui ont traversé le prisme en vibrant dans sa section, ayant pour indices les rayons vecteurs qui, dans l'ellipse principale $n_g n_m$, sont inclinés respectivement à 30°4′ et 15°41′ sur l'axe n_g (fig. 6); on a donc

$$n_{15,g} = 1,6215;$$

$$n_{30,g} = 1,6179.$$

Digitized by Google

Lame g^1. Biseau n_g ; $\varphi = 44°44'$

	Première position.		Seconde position.	
	Première image.	Seconde image.	Seconde image.	Première image.
	95°23′	96°42′	127°55′	129°36′
	95°20′	96°44′	127°57′	129°30′
ω	95°21′,5	96°43′	127°56′	129°33′
x	31°4′43″	30°21′20″	14°25′19″	13°33′39″
n	1,6137	1,6219	1,6224	1,6126

La moyenne des résultats relatifs à la seconde image donne

$$n_g = 1,622;$$

de la seconde image on déduit, dans l'ellipse $n_p n_m$,

$$n_{14,p} = 1,6126; \qquad n_{31,p} = 1,6137.$$

*
* *

Lame h^1 (fig. 7). Biseau n_g ; $\varphi = 44°50'$

	Première position.		Seconde position.	
	Première image.	Seconde image.	Seconde image.	Première image.
	95°28′	96°52′	127°56′	129°20′
	95°32′	97°4′	128°4′	129°20′
ω	95°30′	96°58′	128°	129°20′
x	31°5′8″	30°18′18″	14°27′28″	13°44′52″
n	1,6126	1,6214	1,6206	1,6126

Digitized by Google

La moyenne des résultats relatifs à la seconde image donne

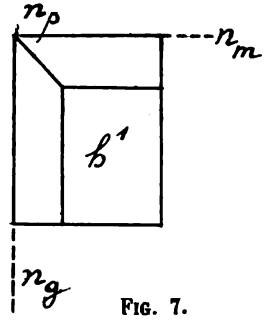


FIG. 7.

$$n_g = 1,621;$$

de la première image on déduit, dans l'ellipse $n_p n_m$,

$$n_{14,m} = 1,6126;$$

(*)

$$n_{34,m} = 1,6126.$$

Lame h^1. Biseau n_m ; $\varphi = 45°25'$

	Première position.		Seconde position.	
	Première image.	Seconde image.	Seconde image.	Première image.
	97°41′	98°48′	126°6′	127°26′
	97°47′	98°55′	126°	127°37′
	97°44′	98°50′	126°6′	127°27′
ω	97°44′	98°51′	126°4′	127°30′
x	30°22′33″	29°47′11″	15°53′34″	15°8′16″
n	1,6143	1,6203	1,6228	1,6153

(*) Ces résultats sont légèrement contradictoires avec ceux donnés par le biseau qui précède.

Digitized by Google

La moyenne des résultats relatifs à la première image donne

$$n_m = 1,615;$$

de la seconde image on déduit, dans l'ellipse $n_g n_p$,

$$n_{16,g} = 1,6228; \qquad n_{30,g} = 1,6205.$$

* * *

Lame p (fig. 8). *Biseau* n_p ; $\varphi = 45°22'$.

	Première position.		Seconde position.	
	Première image.	Seconde image.	Seconde image.	Première image.
	96°46′	98° ; 98°	128°9′; 127°43′	128°26′
	96°39′	98°8′	127°49′;127°55′ 128°8′; 127°49′	128°26′
ω	96°42′	98°3′	127°55′	128°26′
x	30°53′3″	30°10′3″	14°52′53″	14°36′25″
n	1,6094	1,6170	1,6137	1,6107

Digitized by Google

On voit qu'une erreur de 10′ commise sur α peut faire varier l'indice de 6 unités du troisième ordre.

Dans l'expérience qui a servi à déterminer l'α de notre installation, nous avons obtenu (p. 147)

$$\omega = 73°8' \quad \text{et} \quad \omega' = 144°55'$$

pour les deux positions de coïncidence de l'image ordinaire du quartz; de la première nous avons déduit la valeur

$$\alpha = 17°2'$$

qui nous a servi dans la détermination des indices de la topaze; mais si l'on part de la valeur de ω' qui correspond à $\omega = 73°18'$, la formule (8) donne,

$$\alpha = 16°57';$$

ces valeurs de α diffèrent de 2′,5 de leur moyenne, de sorte que les indices doivent être diminués de

0,0014.

	Moyennes pour $\alpha = 17°2'$	Moyennes corrigées.	
n_g	1,6216	1,6202	
n_m	1,6150	1,6136	(*)
n_p	1,6105	1,6089	

(*) La valeur de n_m parait un peu forte. Il ne faut pas essayer avec des indices à un millième de calculer ni les biréfringences qui sont de l'ordre des millièmes, ni, surtout, l'angle 2V des axes optiques : on comprend que n_m et n_p peuvent être approchés à un millième, tout en donnant une différence $n_m - n_p$ fautive d'un millième; si donc $n_m - n_p$ est d'environ 4, comme dans la topaze, on obtient un résultat fautif de 25 %; comme cette différence est le facteur

Digitized by Google

*
* *

Emploi du prisme de 60° formé par deux faces non adjacentes d'un prisme hexagonal régulier, pour déterminer les deux indices principaux du cristal.

J'ai opéré sur un cristal de quartz. La déviation est trop forte à cause de la grandeur de l'angle du prisme, et il est impossible d'amener l'image réfractée au contact de la seconde mire choisie dans les expériences précédentes. En laissant subsister la mire supérieure, j'ai pris pour mire inférieure un trait tracé sur un petit écran vertical placé sur le plancher à une distance convenable de la table portant l'instrument. L'angle 2α est alors augmenté de l'angle que font entre eux les plans qui joignent l'axe du goniomètre aux deux secondes mires; or, ce dernier angle peut s'obtenir à l'aide du goniomètre : on porte successivement à la coïncidence avec les deux secondes mires l'image d'une mire supérieure convenablement choisie, image obtenue par réflexion sur une face miroitante quelconque placée sur le goniomètre : l'angle demandé est le double de la rotation effectuée pour

---

essentiel du numérateur de $tg^2 V$, on comprend l'énorme écart auquel on peut arriver pour l'angle axial.

Un auteur français, je pense que c'est Mallard, compare avec raison celui qui cherche des biréfringences en soustrayant des indices à l'opérateur qui pour obtenir le coefficient de dilatation d'un métal, mesurerait la longueur d'une barre de ce métal après l'avoir portée à deux températures différentes, et puis ferait la soustraction des résultats obtenus.

Digitized by Google

passer d'une position à l'autre (*). Dans mon cas, j'ai obtenu pour cet angle 4°7′, de sorte que

$$\alpha = 17° + 4°7' = 21°7'.$$

Puis on a mesuré

ω	ω_1	ω'_1	ω'
110°51′	114°	125°9′	128°40′.

On en déduit

x	34°17′19″	32°48′5″	27°35′50″	25°56′26″
n	1,5414	1,5502	1,5519	1,5429,

c'est-à-dire :

Indice ordinaire = 1,542,
Indice extraordinaire = 1,551.

Note.

Variation de l'angle de déviation 2α d'un prisme avec l'angle d'incidence β du faisceau qui le traverse. — Si α est l'angle du prisme, n l'indice, la valeur de la déviation en fonction de l'angle d'incidence est

$$2\alpha = \beta - \varphi + \arcsin(\sin\varphi\sqrt{n^2 - \sin^2\beta} - \cos\varphi \sin\beta). \quad (9)$$

(*) Lorsqu'on peut se réserver une mire auxiliaire C plus haute que les mires A, B que l'on emploiera pour la mesure des indices, on voit qu'il y a un moyen de chercher l'angle 2α de l'installation sans recourir à un corps d'indice connu. Il suffit d'installer sur le goniomètre une face miroitante quelconque, puis de porter l'image de C réfléchie par cette face successivement au contact de A et de B; la rotation effectuée pour passer d'une position à l'autre est la moitié de l'angle cherché.

Digitized by Google

Lorsque β décroit de 90° à

$$\beta_2 = \arcsin\left(n \sin\frac{\varphi}{2}\right), \qquad \text{(fig. 9)}$$

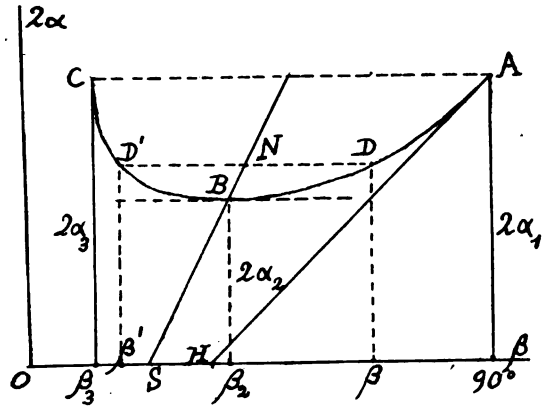


FIG. 9.

2α décroit constamment depuis

$$2\alpha_1 = 90^\circ - \varphi + \arcsin(\sin\varphi\sqrt{n^2 - 1} - \cos\varphi)$$

jusqu'à un minimum

$$2\alpha_2 = 2 \arcsin\left(n \sin\frac{\varphi}{2}\right) - \varphi.$$

Lorsque β continue à décroître de β_2 à

$$\beta_3 = \arcsin(\sin\varphi\sqrt{n^2 - 1} - \cos\varphi),$$

2α augmente depuis $2\alpha_2$ jusqu'à $2\alpha_3 = 2\alpha_1$.

La tangente en A est inclinée à 45° sur l'axe des β, la tangente en C est parallèle à l'axe 2α.

On voit qu'il existe des positions D, D', correspon-

Digitized by Google

dantes deux à deux, pour lesquelles la même déviation 2α correspond à des angles d'incidence différents β et β'.

Il est aisé de chercher la relation entre ces angles d'incidence et le 2α commun : on tire de (9)

$$\cos(2\alpha + \varphi - 2\beta) = \frac{n^2 \sin^2\varphi + \cos\varphi \cos(2\alpha + \varphi) - 1}{2 \sin\alpha \sin(\alpha + \varphi)};$$

cette équation prouve que l'on a

$$2\alpha + \varphi - 2\beta = 2\beta' - (2\alpha + \varphi),$$

ou

$$\beta + \beta' = 2\alpha + \varphi.$$

Si l'on désigne par x, y les coordonnées du point N milieu de DD', la dernière relation peut s'écrire

$$y = 2x - \varphi,$$

c'est-à-dire que le diamètre correspondant aux cordes DD' est rectiligne et incliné sur l'axe des β à 63°26'6''. Ce diamètre, qui coupe sur l'axe des β un segment $OS = \frac{\varphi}{2}$ et qui passe par le point d'intersection des tangentes à la courbe en A et C, occupe la même position, quel que soit l'indice, pour un prisme d'angle donné ; lorsque cet angle augmente, le diamètre se déplace parallèlement à lui-même vers la droite.

Pour un même prisme, lorsque l'indice augmente, la courbe monte, le point B parcourant le diamètre fixe et le point C se déplaçant vers la droite sur une parallèle à AH.

La figure 9 a été dessinée pour un prisme de 45° et pour l'indice $n = 1,621$.

—

Digitized by Google

Détermination du signe optique d'une substance;
par G. Cesàro, membre de l'Académie.

J'ai exposé, l'an dernier (*), de nouvelles méthodes pour la détermination du *signe optique d'une substance,* problème qui jusque-là ne comportait de solution que dans des cas très particuliers (**). Je pense qu'il est utile de résumer ici ces méthodes au point de vue pratique.

*
* *

Conditions de l'expérience. — On observe en lumière convergente. La lame est normale à l'indice moyen, c'est-à-dire parallèle au plan des axes optiques. Le biseau de quartz est introduit de gauche à droite, l'arête en avant, la flèche n_g indiquant son axe dirigée NE-SO, comme le montre la figure 1. La lame cristalline est croisée avec le quartz, de manière qu'il y ait soustraction de retards.

On suppose que l'observation se fasse à l'œil nu, en enlevant l'oculaire; dans le cas où l'on interposerait une loupe (Bertrand ou Klein), il y a rotation de 180° autour de l'axe du microscope et, par conséquent, renversement d'apparence optique dans le deuxième et troisième moyen de détermination.

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, pp. 290, 392, 459, 493.

(**) Bien entendu, il ne s'agit pas de la détermination du signe optique d'une lame cristalline, problème très simple et très connu.

Digitized by Google

* * *

Moyens de détermination :

1° Par l'introduction progressive du quartz, on verra apparaître les violets (s'il y a lieu) et la ligne d'extinction d'abord sur la bissectrice aiguë (fig. 1) : en A, si le cristal est positif; en B, s'il est négatif;

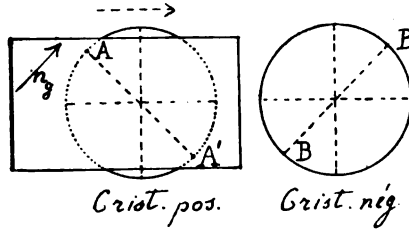


Fig. 1.

2° Le centre des hyperboles, qui voyagent dans le champ lorsque le quartz avance, est rejeté vers le bas dans le cas d'un cristal positif, vers le haut dans le cas d'un cristal négatif (fig. 2);

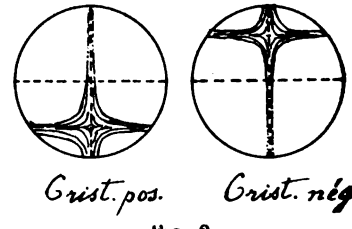


Fig. 2.

3° Lorsque le centre n'est pas visible, ou est tout au bord du champ, les branches hyperboliques basculent, dans le mouvement rapide du biseau, autour d'un point, qui est vers le haut dans le cas d'un cristal positif, vers le bas dans le cas d'un cristal négatif (fig. 3);

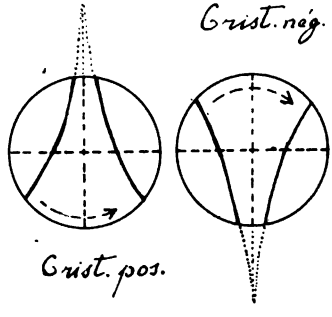


Fig. 3.

Digitized by Google

4° J'ai démontré que, contrairement aux idées reçues, les lames parallèles au plan des axes optiques ont aussi des lignes incolores; ces lignes sont des hyperboles qui par la rotation de la platine se meuvent d'une façon analogue à celles des lames normales à une bissectrice. Or si, en défaisant la croix, on suit attentivement de l'œil la ligne parcourue par les sommets, celle-ci représente la direction de la bissectrice aiguë lorsque la rotation de 45° est achevée; le signe de cette direction, obtenu par les méthodes habituelles, sera le signe optique du cristal. Cette méthode ne réussit pas toujours très bien parce que les sommets, en réalité, ne suivent pas les bissectrices des angles formés par les sections des nicols, mais se meuvent suivant une courbe qui à l'origine est tangente à ces bissectrices (*).

On peut très bien observer le phénomène dans les plages de quartz parallèles à l'axe que l'on trouve dans une lame mince de granite.

(*) En ce qui concerne les lignes incolores des lames normales à l'indice moyen, voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 368.

Digitized by Google

Sur diverses synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chloro-carboné $(H_3C)_2 . \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - C <$;

par Louis Henry, membre de l'Académie.

Le principe fondamental de la *stabilité des édifices moléculaires* est, en général, respecté au milieu des réactions d'ordre divers que subissent les composés carbonés. Il est cependant des cas où il n'est pas possible de se refuser à admettre une transposition intramoléculaire dans les rapports de combinaison de certains des éléments atomiques constituant la molécule totale. Mais les exemples de ce fait important sont, à mon sens, moins nombreux qu'on ne serait tenté de le croire.

Je me propose d'examiner dans cette note diverses réactions synthétiques qui, à ne les considérer que d'une manière superficielle, dans leur point de départ et dans leur résultat, pourraient faire croire à des transpositions de ce genre. En les suivant à ma suite d'une manière attentive, on voudra bien admettre avec moi, je pense, que cette interprétation doit être écartée. Il s'y passe, en effet, des réactions successives, intermédiaires, qui, pour n'apparaître pas au dehors ostensiblement, n'en sont pas moins réelles. Leur multiplicité donne, à mon sens, à ces processus chimiques, un intérêt d'un genre spécial.

Digitized by Google

A. — ALDÉHYDE CHLORO-ISOBUTYRIQUE $(CH_3)_2 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - CH = O$.

Au cours d'études poursuivies depuis longtemps déjà, pour démontrer expérimentalement les modifications que subissent, dans leurs aptitudes réactionnelles, les radicaux fonctionnels des composés carbonés de la part d'autres radicaux coexistant dans la molécule totale, j'ai constaté que le chlore du complexe $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CCl$ - du *chloro-isobutyrate d'éthyle* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CCl - CO(OC_2H_5)$ se comporte vis-à-vis des réactifs halo-magnésiens, R. Mg . X, et notamment vis-à-vis du *méthyl-bromure de magnésium* H_3C . Mg . Br., autrement que le chlore des complexes $H_2C - Cl$ et $H_3C - CHCl$ - des éthers de l'acide chloro-acétique $ClH_2C - CO(OC_2H_5)$ et α *chloro-propionique* $H_3C - CHCl - CO(OC_2H_5)$. Ces éthers ne sont atteints que dans le composant $\overset{\overset{O}{|}}{C} - OC_2H_5$ et fournissent les *chlorhydrines* alcools tertiaires $ClCH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ et $CH_3 - CHCl - \underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$; du *chloro-isobutyrate d'éthyle* $(CH_3)_2Cl - CO(OC_2H_5)$, on obtient au contraire le *penta-méthyl-éthanol* de Butlerow $(H_3C)_3 - C - \underset{\underset{OH}{|}}{C} . (CH_3)_2$ (*),

(*) Voir *Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 256.

Digitized by Google

comme si le groupement *éther haloïde* $(H_3C)_2CCl$ avait été affecté en même temps que le groupement *éther-sel* $OC . OC_2H_5$.

Cela étant, je pouvais m'attendre à ce que l'*aldéhyde chloro-isobutyrique*, dans les mêmes conditions, me fournirait l'*alcool pinacolique* de Friedel $(H_3C)_3 - C - CH(OH) - CH_3$, le même que celui qui correspond à l'hydrogénation de la *pinacoline* $(H_3C_3) - C - CO - CH_3$. Cette synthèse nouvelle, d'un composé qui a suscité tant de discussions, offrait trop d'intérêt pour ne pas la tenter. J'ai eu à ma disposition, pour la réaliser, 45 grammes d'*aldéhyde chloro-isobutyrique* $(H_3C)_2 - CCl - CH = O$, que M. A. Brochet, son auteur, a bien voulu me remettre. Il m'est agréable de le remercier ici de sa libéralité.

Après un essai préliminaire satisfaisant, fait avec 10 grammes d'aldéhyde, les 35 grammes restants de ce composé ont été mis en réaction.

Leur dissolution dans l'éther a été introduite petit à petit dans la solution éthérée du méthyl-bromure de magnésium $H_3C - Mg . Br$; 20 grammes de métal, donc un léger excès, avaient servi à constituer celle-ci. Il s'agissait d'atteindre tout à la fois le composant *aldéhydique* $HC = O$ et le composant *éther haloïde* tertiaire $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C - Cl$.

L'addition de la liqueur aldéhydique détermine un assez sensible échauffement. La masse liquide a été abandonnée à elle-même pendant toute une nuit, à la température ordinaire. Elle est restée homogène. On l'a chauffée ensuite au bain d'eau pendant quelque temps. L'expulsion successive de l'éther n'a déterminé dans la masse aucune modification, sinon le dépôt de quelques

Digitized by Google

cristaux, mais pas la formation de deux couches. L'opération a été continuée selon le mode habituel, et le produit alcoolique qui devait s'être formé, a été entraîné par un courant de vapeur d'eau. L'addition de fragments de K_2CO_3 fondu au liquide distillé en a séparé une couche liquide surnageante. 106.5 d'aldéhyde chloro-isobutyrique correspondent à 102 d'alcool en C_6, $C_6H_{14}O$; on en a recueilli 18 grammes, ce qui correspond à un rendement de 53 %.

Soumis à la distillation, ce liquide a passé en majeure partie de 118° à 121°-122°, sans rien au delà. Il ne renferme pas de chlore et exhale une odeur assez analogue à celle de l'alcool pinacolique de Friedel; aussi, j'ai cru au premier abord que la synthèse en avait été réalisée dans cette réaction, comme celle du *penta-méthyl-éthanol* à l'aide du *chloro-isobutyrate d'éthyle* dans les mêmes conditions.

Il n'a pas fallu longtemps pour me faire abandonner cette prévision. L'alcool ainsi formé est le *diméthyl-isopropyl-carbinol* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - \underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$.

L'*acide chlorhydrique fumant* et le *chlorure d'acétyle* établissent, en effet, comme je l'ai fait voir (*), une différence radicale entre les deux alcools isomères en C_6, l'un secondaire, $HC(OH)$ -, l'alcool de Friedel, l'autre *tertiaire*, $-\underset{\underset{OH}{|}}{C} <$, l'alcool de Pawlow, si rapprochés l'un de

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 261.

Digitized by Google

l'autre par leurs propriétés extérieures, et notamment par leurs points d'ébullition respectifs, 120°-121° et 117°-118°, sous la pression ordinaire.

Introduit dans l'acide chlorhydrique fumant, l'alcool obtenu s'y dissout, mais d'une manière très passagère; bientôt après, il s'en sépare sous forme d'une couche insoluble surnageante qui est son *éther chlorhydrique* $(H_3C)_2CH - CCl(CH_3)_2$.

10 grammes de cet alcool ont servi à constater comment il se comporte avec le chlorure d'acétyle. On a pris 8 grammes de celui-ci. Les deux liquides se dissolvent d'abord l'un de l'autre, en s'échauffant progressivement, jusqu'à l'ébullition de la masse à la fin. Ce n'est qu'alors qu'il se dégage quelque peu de gaz chlorhydrique. Versée dans l'eau froide, cette masse liquide se dissout en partie; il se sépare une couche liquide surnageante qui, à la distillation, laquelle commence vers 80°, se montre constituée d'un mélange de *tétraméthyl-éthylène* $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > C = C < \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, éb. 73°-74° et du chlorure *tertiaire* $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix} > CH - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} < \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, éb. 111°-113°. Tout avait passé avant 118°. L'acétate *pinacolique* $(H_3C)_3 - C - CH(C_2H_3O_2) - CH_3$, fait directement, dans les mêmes conditions, bout, comme je l'ai fait connaître (*), à 143° sous la pression ordinaire.

J'ajouterai encore qu'il n'a pas été possible de déterminer la congélation de cet alcool, suffisamment refroidi,

---

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 547.

Digitized by Google

par l'introduction d'une parcelle cristalline de l'alcool pinacolique de Friedel, lequel, comme on le sait, prend aisément l'état cristallin et fond vers 4°.

A ne considérer la réaction que dans son point de départ et son résultat, et se rappelant la formation du *pentaméthyl-éthanol* $(H_3C)_3 - C - \underset{\underset{OH}{|}}{C}(CH_3)_2$ dans les mêmes conditions, on pourrait croire qu'il s'est formé réellement, dans les circonstances que je viens de rapporter, mais provisoirement, de l'*alcool-pinacolique secondaire* $(H_3C)_3 - C - CH(OH) - CH_3$, qui, par une transformation isomérique interne, a passé à l'alcool *tertiaire*, le *diméthyl-isopropyl-carbinol* $(H_3C)_2 - CH - \underset{\underset{O}{|}}{C} - (CH_3)_2$. Les exemples d'isomérisation de ce genre ne sont, en effet, pas rares dans le noyau hexa-carboné C_6 ramifié, mais cette interprétation s'évanouit bien vite devant cette simple constatation que les alcools eux-mêmes, de même que leurs éthers à acides gras, sont stables; leur isomérisation, et notamment la transformation du secondaire en tertiaire, ne se réalise, autant du moins que la science actuelle nous l'enseigne, que par leurs éthers haloïdes. Or, à aucun moment de la réaction que je viens d'exposer, il n'existe d'*éther pinacolique* haloïde *secondaire* de la formule $(H_3C)_3 - C - CHX' - CH_3$, susceptible de s'isomériser en son correspondant *tertiaire* $(H_3C)_2CCl - CH(CH_3)_2$, lequel, au cours de ces manipulations et notamment sous l'action de l'eau, passerait à l'*alcool secondaire*, le *diméthyl-isopropyl-carbinol* $(H_3C)_2 - CH - C(OH) - (CH_3)_2$.

La formation de cet alcool doit donc être cherchée ailleurs; elle se trouve dans une série de réactions successives qui, pour n'apparaître pas au dehors, n'en ont

Digitized by Google

pas moins une existence réelle. La voici telle que les faits autorisent à l'admettre :

a) Le produit immédiat de la réaction de l'aldéhyde chloro-isobutyrique sur le méthyl-bromure de magnésium est incontestablement celui qu'exprime la formule :

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{O.MgBr}{|}}{CH} - CH_3$$

b) Le complexe $-\underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{O.Mg.Br}{|}}{C}-$ est l'équivalent de celui qui, dans les chlorhydrines des glycols continus, soumises à l'action des alcalis caustiques, se transforme en celui de leurs oxydes $-\underset{O}{\underset{\smile}{C — C}}-$. Il résulte donc de là, en même temps que du chloro-bromure de magnésium Cl.Mg.Br, de l'*oxyde de triméthyl-éthylène* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{O}{\underset{\smile}{C — CH}} — CH_3$.

c) Cet oxyde s'ajoute à une molécule du composé bromo-méthylo-magnésien présent pour constituer l'assemblage

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{O.Mg.Br}{|}}{C} - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

qui, décomposé par l'eau, aboutit finalement au *diméthyl-isopropyl-carbinol* $\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} > CH - \underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$.

Voici des faits qui prouvent que cette interprétation correspond à la vérité des choses :

1° Soumis à l'action directe du méthyl-bromure de

Digitized by Google

magnésium, l'oxyde de *triméthyl-éthylène* $(H_3C)_2 . C - CH$ (O) $- CH_3$ (*) fournit du *diméthyl-isopropyl-carbinol* $(H_3C)_2 . CH - C(OH) - (CH_3)_2$. On a fait l'expérience suivante :

10 grammes d'oxyde, éb. 74°-75°, ont été mis en réaction. Leur introduction, en solution éthérée, dans la solution méthylo-magnésienne détermine une réaction vive et énergique. Le liquide reste homogène. Après l'expulsion de l'éther, en chauffant dans un bain d'eau porté à la fin jusqu'à l'ébullition, il est resté une masse pâteuse, presque solide, que l'on a soumise au traitement habituel, en employant exclusivement de l'eau, sans acide. Le produit alcoolique formé a été entraîné par un courant de vapeur d'eau; le carbonate K_2CO_3 l'a fait sortir du liquide distillé, sous forme de couche surnageante.

Ce liquide, après dessiccation, a été distillé et a passé en presque totalité à 118°-119°, sous la pression ordinaire. C'était du *diméthyl-isopropyl-carbinol*, comme l'action de l'acide chlorhydrique l'a démontré. On en a recueilli ainsi 4 grammes, ce qui correspond à un rendement de 30 %.

Il n'a pas été possible, faute d'oxyde d'amylène, de renouveler l'opération dans de meilleures conditions.

(*) Cet oxyde a été fait par l'action de la potasse caustique sur la *mono-chlorhydrine amylénique* $(CH_3)_2 . C(OH) - CHCl - CH_3$, produit elle-même de la réaction de $H_3C . Mg . Br$ sur le chloro-propionate d'éthyle α $CH_3 - CHCl - CO(OC_2H_5)$.

Digitized by Google

2° Lorsque la réaction intramoléculaire, à la suite de laquelle se produit l'*oxyde amylénique* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{O}{C - CH}$ $- CH_3$ n'est pas possible, du chef de l'absence du composant $- \underset{\underset{O.Mg.Br}{|}}{HC} -$ la réaction suit un autre cours et l'on n'obtient pas d'alcool en C_6 tertiaire. Dans certains cas même, le composant primitif $(CH_3)_2 . \underset{|}{C} - Cl$ persiste dans le produit. Voici les faits constatés dans la réaction, non plus de l'aldéhyde chloro-isobutyrique elle-même, mais de son éther *chloro-oxy-isobutylique* $(CH_3)_2C - Cl - CH < \begin{matrix} Cl \\ O.C_4H_9 \text{ iso} \end{matrix}$ (*) ou l'*oxyde d'isobutyle bichloré 1-2* aldéhydique.

a) Réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'*oxyde d'isobutyle bichloré 1-2* aldéhydique $(H_3C)_2 . CCl - CH < \begin{matrix} Cl \\ OC_4H_9 \end{matrix}$.

41 grammes de cet éther, dissous dans l'éther ordinaire, ont été mis en réaction. On y introduit petit à petit la solution éthérée magnésienne, une molécule aussi. La réaction est vive et il se produit des flocons blancs. A la fin, la masse liquide se sépare en deux couches. L'addition de l'eau ne dégage qu'une quantité de chaleur insignifiante. On suit le mode de traitement habituel. Lors de la distillation de la couche éthérée,

---

(*) Ce composé éb. 195°, s'obtient aisément dans l'action si nette du chlore sur l'alcool isobutylique. Voir le remarquable travail de M. A. Brochet intitulé : *Action du chlore sur les alcools* (ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE, t. X [7e série], p. 289, année 1897).

Digitized by Google

après l'expulsion de l'éther, le thermomètre monte vite vers 160°-165°, pour s'arrêter à la fin vers 190°. La portion principale du produit passe entre 175° et 185°. On en retire, après rectification, un produit passant à 178°-179° sous la pression de 774 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Ce produit est le dérivé *isobutylique* de la *chlorhydrine amylénique* alcool secondaire $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - CH(OH) - CH_3$, et répond à la formule $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{O.C_4H_9\,iso}{|}}{CH} - CH_3$. On y a trouvé 19.84 °/₀ de chlore, alors que la formule en demande 19.88. L'*oxyde d'isobutyle bichloré*, aux dépens duquel il s'est formé, renferme 35.67 °/₀ de cet élément.

Ce corps constitue un liquide incolore, fort réfringent, d'une odeur assez forte.

Sa densité à 20° est 0.9048 et son indice de réfraction 1.42711, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire 50.63, alors que théoriquement il doit être 50.159. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Meyer, la vaporisation ayant lieu à 208° et à 215°, a donné comme résultat 4.40 et 4.26, alors que la formule correspond à 6.17. On voit qu'à cette température la molécule est, en grande partie, dissociée en HCl et le produit non saturé dont il sera question plus loin $(CH_3)_2.C = \underset{\underset{O.C_4H_9\,iso}{|}}{C} - CH_3$.

Dans cette réaction, le chlore *aldéhydique* a été seul affecté par le composé magnésien, comme cela se passe d'ailleurs avec l'*éther bichloré ordinaire* $Cl.CH_2 - CH$

Digitized by Google

$< \begin{matrix} Cl \\ OC_2H_5 \end{matrix}$. L'équation qui la représente est simplement

$$(CH_3)_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C} - CH < \begin{matrix} Cl \\ OC_4H_9 \end{matrix} + CH_3.Mg.Br = (CH_3)_2 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{O.C_4H_9}{|}}{CH} - CH_3 + Cl.Mg.Br;$$

ne se trouvant qu'en présence de Cl . Mg . Br, le composant chloro-isobutyrique primitif $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C . Cl -$ s'est maintenu.

b) Il n'en est plus ainsi lorsque l'on procède inversement, de manière à placer ce composant en présence du composé magnésien lui-même. C'est ce qui arrive alors que l'on fait tomber successivement la solution éthérée de l'*oxyde d'isobutyle* bichloré dans la solution éthérée du *méthyl-bromure de magnésium*.

On a employé *deux* molécules de celui-ci pour *une* de l'éther isobutylique bichloré dissous dans deux fois son volume d'éther ordinaire.

La réaction s'établit vivement et l'addition par portions de la solution de l'oxyde d'isobutyle bichloré détermine chaque fois l'ébullition de l'éther. Le liquide se sépare en deux couches. On a chauffé à l'ébullition, pendant quatre heures environ, la masse liquide dans un appareil à reflux et l'on a chassé alors l'éther par une distillation au bain d'eau. Pendant celle-ci, le liquide mousse fortement. L'addition de l'eau au produit restant a déterminé l'apparition d'une couche liquide surnageante, après une effervescence vive de CH_4, produit de la destruction de l'excès du composé magnésien. Après quelques fractionnements, la presque totalité du produit a passé à 160°-161° sous la pression de 741 millimètres.

Digitized by Google

Ayant constaté que le chlore faisait défaut dans ce produit, j'ai pu croire tout d'abord avoir obtenu le dérivé *oxy-isobutylique* de l'alcool pinacolique de Friedel, produit répondant à la formule $(CH_3)_3 . C - \underset{\underset{O . C_4H_9 \text{ iso}}{|}}{CH} - CH_3$. Je dirai même que c'est dans le but d'obtenir cet éther mixte que cette réaction a été réalisée à l'origine. Mais il a fallu bien vite renoncer à cette supposition lorsque j'ai eu reconnu que le corps était un composé non saturé, susceptible d'addition au brome. Je me suis rappelé, en outre, que dans une circonstance analogue, les éthers tétrachlorés d'ordre aldéhydique, c'est-à-dire les dérivés chloro-oxy-alkylés du chloral $Cl_3C - CH < \begin{matrix} Cl \\ OCH_3 \end{matrix}$, OC_2H_5, etc., avaient fourni avec les composés *méthylo-halo-magnésiens* (*), non pas les éthers mixtes de l'isopropanol trichloré $Cl_3C - \underset{\underset{OC_nH_{2n+1}}{|}}{CH} - CH_3$, comme on devait s'y attendre, mais des dérivés oxy-alkylés non saturés, se rattachant au *propylène* bichloré $Cl_2C = CH - CH_3$, et exprimés par la formule $Cl_2C = \underset{\underset{OC_nH_{2n+1}}{|}}{C} - CH_3$. Une molécule d'acide HCl a été éliminée du produit direct de la réaction du composé magnésien aux dépens du système bicarboné $Cl_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{OC_nH_{2n+1}}{|}}{CH} -$. Il en est de même dans le cas présent, le système $(CH_3)_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C} -$ équivalant au composant $Cl_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C} -$

(*) Voir le mémoire du Père VITORIA S. S., *Sur l'isopropanol trichloré* 1.1.1, dans les BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE (Classe des sciences), 1901, pp. 1087 et suivantes.

Digitized by Google

de chloral et les éthers tétrachlorés d'ordre aldéhydique qui lui correspondent.

$$Cl_2C-CH<\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} \qquad\qquad Cl_2C-CH$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad | \quad\; |$$
$$\quad\;\; Cl \qquad\qquad\qquad\qquad Cl \quad OC_2H_5$$

$$+(CH_3.Mg.Br)_2= \qquad\qquad +ClMg.Br$$

$$(CH_3)_2C-CH<\begin{matrix}Cl\\OC_4H_9\end{matrix} \qquad\qquad (CH_3)_2C-CH-CH_3$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad | \quad\; |$$
$$\quad\;\; Cl \qquad\qquad\qquad\qquad Cl \quad OC_4H_9$$

d'où $-HCl$

$$Cl_2C=C-CH_3$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad\;\; OC_2H_5$$

$$+CH_4+ClMg.Br$$

$$(CH_3)_2C=C-CH_3$$
$$\qquad\qquad\;\; |$$
$$\qquad\qquad OC_4H_9$$

On voit que le parallélisme est complet.

Ce produit dérivé de l'éther isobutylique bichloré $(CH_3)_2C-CH<\begin{matrix}Cl\\OC_4H_9\end{matrix}$ n'est autre que le dérivé *oxy-isobutylique* correspondant au *triméthyl-éthylène* et répondant à la formule $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C=C-CH_3$.
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad OC_4H_9$$

Ce corps constitue un liquide incolore à odeur très forte, rappelant celle des composés pinacoliques. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants ordinaires : l'alcool, l'éther, la pétroléine, le chloroforme, etc.

Digitized by Google

Il bout sous la pression ordinaire, sans décomposition, à 160°-161°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de V. Mayer, la volatilisation étant opérée à 207°, a conduit à 4.79, alors que la formule correspond à 4.90. En voici les données :

Substance	0gr864
Volume de l'air déplacé . . .	15cc,1
Température.	11°
Pression barométrique. . . .	740mm

A 20°, la densité de ce corps est 0.7952 et son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de Pülfrich, 1.41692, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 44.77, alors que la formule correspond à 43.11.

Ce produit se combine aisément avec le brome, en donnant un composé solide, cristallin, sublimable en tube ouvert, sans subir au préalable la fusion. C'est le propre des composés renfermant le système halo-carboné en double $> \underset{x}{C} - \underset{x}{C} <$.

Ce composé, ainsi que ses dérivés, fera l'objet d'un travail spécial.

Avant de passer à un autre objet, j'exposerai la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'*aldéhyde chloro-isobutyrique*.

12 grammes de celle-ci ont été consacrés à la réaliser. Dans sa solution éthérée, refroidie dans de l'eau glacée, on a introduit la solution éthérée du composé magnésien, une molécule.

Le liquide se sépare en deux couches. Ayant chassé

Digitized by Google

l'éther par distillation, l'opération a été continuée selon le mode habituel.

La distillation a séparé le produit formé en trois portions :

a) Une portion notable passant de 110° à 120°;

b) Une portion moindre vers 140°;

c) Et enfin une dernière portion, à peu près d'égal volume à la seconde vers 160°-165°, point qui marque la fin de la distillation.

La portion *a*, la plus notable, est, cette fois encore, du diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH - < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$; les portions *b* et *c* sont respectivement la *chlorhydrine amylénique* $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH) - CHCl - CH_3$ et la *bromhydrine amylénique* $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH) - CHBr - CH_3$. Leurs points d'ébullition et la réaction de la solution argentique les caractérisent suffisamment.

Le diméthyl-isopropyl-carbinol est le produit normal, régulier en quelque sorte, de la réaction, et sa formation se rattache, comme je l'ai expliqué plus haut, à la formation préalable de l'*oxyde d'amylène* $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{\underset{O}{\smile}}{C - CH} - CH_3$.

Quant à la *chlorhydrine* et à la *bromhydrine*, elle est due à la réaction de cet oxyde sur le chloro-bromure de magnésium Cl . Mg . Br, produit immédiat de la réaction du composé magnésien, en présence de l'eau. M. Grignard a parfaitement exposé la formation de produits accessoires de cette nature, à l'occasion de la réaction de

Digitized by Google

l'éthyl-bromure de magnésium sur l'*oxyde d'éthylène* $H_2C - CH_2$ (*).
$\underset{O}{\smile}$

Quel que soit donc l'ordre de présentation du réactif magnésien sur l'aldéhyde chloro-isobutyrique, le produit normal de la réaction est le même, comme le mécanisme de sa formation.

A la formation du *diméthyl-isopropyl-carbinol* par la réaction du *méthyl-bromure de magnésium* $CH_3 . Mg . Br$ sur l'*aldéhyde chloro-isobutyrique* $(CH_3)_2 \underset{Cl}{C} - CH = O$, on peut rattacher, ce me semble, la production de ce même alcool *tertiaire* dans une réaction d'un genre extraordinaire, restée jusqu'ici sans explication. J'ai en vue la synthèse du diméthyl-isopropyl-carbinol par la réaction du *zinc-méthyle* $(CH_3)_2Z_n$ en excès sur le chloral anhydre, à la suite d'un contact prolongé. Ce fait a été constaté, il y a environ vingt-cinq ans, par un chimiste russe, B. Rizza (**). *Deux* molécules de *chloral* et *cinq* de *zinc-méthyle* sont restées en présence pendant plusieurs mois. Je rappellerai à cette occasion qu'à l'inverse du zinc-éthyle, le *zinc-méthyle* n'exerce sur les aldéhydes aucune action réductrice ou, pour parler plus clairement, hydrogénante.

On pouvait s'attendre à voir se former dans cette réaction, et c'est dans ce but, je crois, qu'elle avait été

(*) Voir son mémoire : *Comptes rendus*, etc., t. CXXXVI, p. 1260, mai 1903.

(**) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XV, p. 358, année 1882. *Jahresbericht*, etc. pour 1882, p. 1042.

Digitized by Google

instituée, l'*alcool pinacolique secondaire* de Friedel $(H_3C)_3 . C - CH(OH) - CH_3$.

Grâce à l'intensité de son aptitude réactionnelle, le zinc-méthyle a dû réagir, au cours du temps, sur le composant CCl_3, sur *un*, puis sur *deux* de ces trois atomes de chlore. Le fait n'est pas sans exemple : on sait que l'*acétonitrile trichlorée* $CCl_3 - CN$, qui se rapproche, sous divers rapports, du *chloral* $CCl_3 - CH = O$, fournit, quand on la chauffe avec les alcoolates alcalins, successivement des dérivés *mono* et *bi-oxy-alkylés* $(C_nH_{2n+1})Cl_2C - CN$ et $(C_nH_{2n+1})_2ClC - CN$ (*).

Au moment où le système $(CH_3)_2ClC -$ a existé, il s'est trouvé en présence du complexe aldéhydique formé auparavant $- HC - CH_3$. Il s'est ainsi constitué un
$\qquad\qquad\qquad

$>\underset{\underset{O}{\smile}}{C-C}<$ se transforme en donnant, par un de ses atomes de carbone, naissance au chaînon $\overset{|}{C}OCl$ ou $COBr$. Un des cas les plus simples nous est fourni par l'éthylène bibromé dissymétrique $H_2C=CBr_2$ qui se transforme par oxydation directe en bromure d'acétyle monobromé.

$$O<\begin{matrix}CBr\\|\\CH_2\end{matrix}-\begin{matrix}OC\,Br\\|\\H_2CBr\end{matrix}\qquad \text{Éb. } 147^\circ\text{-}148^\circ.$$

Des dérivés chlorés sont dans le même cas. Cela étant, revenons au chloral.

En présence du zinc-méthyle, il se forme, comme je l'ai dit plus haut, passagèrement le composé

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>\begin{matrix}C-CH-CH_3\\|\quad\;\;|\\Cl\;\;OZn.CH_3\end{matrix}$$

ou bien

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>\begin{matrix}C-CH-CH_3\\|\quad\;\;|\\Cl\;\;O\\Cl\;\;O\end{matrix}>Zn$$

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>C-\overset{|}{C}H-CH_3$$

d'où, par la réaction des chaînons $>\underset{Cl}{\overset{|}{C}}$ et $\underset{O-Zn}{\overset{|}{C}H}$, la formation transitoire de l'oxyde bichloré

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>\underset{\underset{O}{\smile}}{C-CH}-CH_3$$

se transposant en

$$\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}>C-\underset{Cl}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

Digitized by Google

qui est le *chlorure de propionyle α chloré*. Avec ce composé, on rentre dans le cadre des réactions ordinaires, car on sait déjà que le bromure de propionyle α bromé $\begin{matrix}Br\\O\end{matrix} > C - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_3$ fournit avec le zinc-méthyle du diméthyl-isopropyl-carbinol (*).

B. — Chlorhydrine amylénique secondaire

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - CH(OH) - CH_3$$

Cette chlorhydrine résulte de la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'*oxyde de triméthyl-éthylène* $(CH_3)_2 - \underset{\underset{O}{\smile}}{C - CH} - CH_3$. Je m'en occuperai avec d'autres composés de ce genre dans un travail spécial.

Ce composé ne fait pas, à la vérité, partie des composés α chloro-isobutyriques, mais il en est fort voisin. Comme eux, il renferme le composant dichotomique bi-méthylé, associé au chlore $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix} > \underset{\underset{|}{}}{CCl}$ et déjà alcool secondaire, comme l'alcool pinacolique de Friedel, il fournirait celui-ci si son atome de chlore était susceptible de réagir normalement avec le méthyl-bromure de magnésium et de s'échanger contre un groupement - CH_3. Cette chlorhydrine réalise à moitié la synthèse que j'avais en vue,

(*) Kaschirsky. Cité dans *Beilstein*, t. I (3), p. 236.

Digitized by Google

en partant de l'aldéhyde de Brochet. Son emploi s'imposait par conséquent, comme le complément des réactions que je viens de relater.

J'ai eu à ma disposition 12 grammes de cette chlorhydrine amylénique, soit $^1/_{10}$ de molécule, qui ont réagi sur le méthyl-bromure de magnésium provenant de 5 grammes de ce métal; c'est un peu plus que $^2/_{10}$ de molécule.

L'addition de la chlorhydrine à la solution éthérée du composé magnésien produit une vive effervescence, sans échauffement notable; le composant *alcool* $\overset{|}{C}H(OH)$ se transforme, en effet, en $\overset{|}{C}H(O.Mg.Br)$ en même temps qu'il se dégage CH_4. La masse liquide s'est séparée en deux couches. Le tout a été laissé en repos et le lendemain on a expulsé l'éther au bain d'eau. L'opération a été continuée selon le mode habituel. L'addition de l'eau a constaté que tout le composé magnésien était entré en réaction. Le produit alcoolique qui devait s'être formé, a été entraîné par un courant de vapeur d'eau et expulsé du liquide distillé par K_2CO_3. Après dessiccation par des fragments de ce sel fondu, l'alcool obtenu, soumis à la distillation, a passé presque totalement de 115° à 120°, sans qu'il restât une quantité de produit qui valût la peine d'être prise en considération. On a recueilli ainsi 6gr5 d'un alcool qui n'est autre que le *diméthyl-isopropyl-carbinol* $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > CH - \underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. C'est un rendement de presque 65 %.

Il est aisé de s'orienter dans ce processus chimique et de définir la suite des réactions qui s'y sont succédé.

Digitized by Google

Comme je l'ai dit plus haut, le produit immédiatement formé est

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{Cl}{C} - \underset{O.Mg.Br}{CH} - CH_3$$

qui a donné naissance à l'oxyde de triméthyl-éthylène

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underbrace{C - CH}_{O} - CH_3$$

lequel s'est trouvé, sans tarder, en présence du composé magnésien; d'où la réaction que j'ai exposée plus haut. On voit que dans ce composé en C_5, pas plus que dans les composés en C_4, le composant $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - Cl$ n'a subi de modification synthétique.

Avant de l'abandonner, je dois revenir sur la réaction d'addition au composé magnésien présentée par l'*oxyde de triméthyl-éthylène*.

Cet oxyde étant moléculairement *dissymétrique*, comme l'indique la formule

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underbrace{C - CH}_{O} - CH_3,$$

l'addition des fragments - CH et - MgBr au complexe $> \underbrace{C - CH}_{O}$ - peut se faire de deux manières distinctes, constituant les assemblages

a)

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{O.MgBr}{C - CH} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

b)

$$\left.\begin{matrix} H_3C \\ H_3C - \\ H_3C \end{matrix}\right\rangle C - \underset{O.Mg.Br}{C} - CH_3$$

Digitized by Google

qui, à la suite de l'action décomposante de l'eau, fournissent : le premier, *a*, le *diméthyl-isopropyl-carbinol*, dont je me suis occupé jusqu'ici; le second, *b*, un alcool *secondaire*, l'alcool *pinacolique* de Friedel.

Pour rester strictement dans la vérité des faits constatés expérimentalement, je dirai que la réaction se fait, sinon *exclusivement, presque exclusivement* dans le premier sens. C'est que l'alcool *tertiaire*, obtenu dans ces diverses synthèses, me paraît renfermer un composé *alcoolique secondaire*, et cet alcool ne peut être que de l'*alcool pinacolique* de Friedel. Alors que le brome attaque si violemment celui-ci, déjà à froid (*), il se dissout dans son isomère, l'alcool tertiaire, qui n'en est affecté que par un certain échauffement. Or, les divers échantillons d'*alcools tertiaires*, de diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2 . CH - \underset{\underset{OH}{|}}{C} - (CH_3)_2$ obtenu dans les diverses réactions que j'ai exposées, ont toujours *immédiatement* réagi avec le brome. Toutefois, si je dois croire qu'ils renfermaient de l'alcool pinacolique, ils n'en pouvaient renfermer que des traces ou tout au moins une quantité fort minime, car, avec le chlorure d'acétyle, — et c'est surtout celui qui provenait de l'aldéhyde chloro-isobutyrique que j'ai en vue en ce moment, — ils fournissent un produit qui, soumis à la distillation, passe entièrement en dessous de 120°. On sait que l'éther chlorhydrique *tertiaire*, en C_6, $(H_3C)_2 . C . Cl - CH . (CH_3)_2$, bout à 111° et l'*acétate pinacolique* $(CH_3)_3 . C - CH(C_2H_3O_2) - CH_3$, produit de l'action directe

(*) Voir ma note : *Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, etc.* (BULLETIN DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1906, pp. 424 et suivantes).

Digitized by Google

du chlorure d'acétyle sur l'alcool lui-même, à 143°. On conçoit que la distillation fractionnée est impuissante à séparer deux composés bouillant tous les deux vers 120°, l'un un peu plus bas, l'autre un peu plus haut.

Si, comme je tends à le croire, les deux alcools en C_6, secondaire et tertiaire, se forment simultanément dans ces diverses réactions synthétiques, il faudrait voir là un nouvel et bien curieux exemple de l'application du « principe de partage » aux réactions chimiques, préconisé et mis en lumière à diverses reprises par M. Arthur Michaël.

C. — Éther chloro-isobutyrique

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - Cl - CO(OC_2H_5).$$

J'ai réalisé, l'an dernier, la synthèse du *penta-méthyl-éthanol* de Bütlerow $(H_3C)_3 - C - \underset{\underset{OH}{|}}{C} - (CH_3)_2$ (*) en faisant réagir le chloro-isobutyrate d'éthyle sur le méthyl-bromure de magnésium, et j'ai pu croire à cette époque que le composant $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C . Cl -$ avait pris une part *directe* à l'édification de cette molécule en C_7, en réagissant lui-même sur le composé méthylo-bromo-magnésien en même temps que le composant éther sel $- OC(OC_2H_5)$. Il n'est plus possible d'admettre aujourd'hui cette interprétation. Le cours de cette réaction synthétique est autre, et ce qui se passe dans la réaction de l'aldéhyde

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 256.

Digitized by Google

chloro-isobutyrique sur le même réactif magnésien nous renseigne d'une manière certaine sur les réactions qui se succèdent ici. Pour être quelque peu plus compliqué qu'il n'apparait au premier abord, le mécanisme de cette synthèse n'en est, à mon sens, que plus intéressant. Il se constitue des actes successifs suivants :

1° En présence du méthyl-bromure de magnésium, transformation du composant éther $OC_{\text{I}} - OC_2H_5$

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - CO(OC_2H_5) + 2CH_3.Mg.Br$$

$$= \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{O.MgBr}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + C_2H_5.O.MgBr\,;$$

2° Réaction des composants $> \underset{\underset{Cl}{|}}{C}$ et $- \underset{\underset{O\,.\,Mg\,.\,Br}{|}}{C} <$, d'où formation de Cl . Mg . Br et d'oxyde de tétraméthyl-éthylène

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{O}{\smile}}{C - C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

3° Addition à cet oxyde du composé magnésien formant l'assemblage

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{O.Mg.Br}{|}}{C} - C \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

lequel, décomposé par l'eau, aboutit finalement au *penta-méthyl-éthanol.*

Digitized by Google

On remarquera que l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, qui se forme provisoirement dans ce cycle réactionnel, ne peut, étant symétrique, s'ajouter qu'en un sens au composé magnésien et fournir ultérieurement qu'un seul produit, toujours identique à lui-même et unique de son espèce, l'*éthanol pentaméthylé*.

Avant d'aller plus loin, je ferai remarquer encore que la réaction de l'éther chloro-isobutyrique sur le méthyl-bromure de magnésium avait été réalisée à l'origine dans le but d'obtenir la *chlorhydrine tétra-méthylénique* d'Eltekoff

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_3. \\ CH_3 \end{matrix}$$

la solution éthérée du composé chloro-isobutyrique avait été introduite par portions successives dans la solution éthérée du composé magnésien; celui-ci se trouvait par conséquent en excès continu. On pourrait croire au premier abord qu'en renversant l'ordre de présentation des deux composés l'un à l'autre, c'est-à-dire en introduisant la solution du composé magnésien dans la solution du composé chloro-isobutyrique de manière à maintenir celui-ci en excès continu, on arriverait à obtenir la chlorhydrine originellement cherchée. Mais il faut renoncer à cet espoir quand on se rappelle la série des réactions à la suite desquelles prend naissance le penta-méthyl-éthanol, la première, ici encore, sera la formation du complexe

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - \underset{\underset{O\,Mg.Br}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

qui se transforme en oxyde de tétra-méthyl-éthylène.

Digitized by Google

On a constaté d'ailleurs, par une expérience directe, que dans ces conditions on n'obtient non plus que l'éthanol pentaméthylé de Bütlerow.

4° Monochlorhydrine tétra-méthylénique

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{Cl}{\underset{|}{C}} - \underset{OH}{\underset{|}{C}} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad (*)$$

2gr5 de cette chlorhydrine ont été mis en réaction. On en a introduit la solution éthérée dans la solution éthérée du méthyl-bromure de magnésium $CH_3 . Mg . Br$ faite à l'aide de 2 grammes de magnésium. La réaction est peu vive et le liquide se sépare en deux couches. On a expulsé l'éther jusqu'à siccité, puis on a ajouté de l'eau à la masse restante. Il s'est produit immédiatement une matière cristalline. L'addition de l'eau acidulée par H_2SO_6 ayant fait disparaître le précipité magnésien, on a extrait, à l'aide de l'éther, le penta-méthyl-éthanol formé, du moins son hydrate. C'est une opération avantageuse quant au rendement.

(*) Cette mono-chlorhydrine tétra-méthylénique se fait commodément par l'addition de (HO) Cl — produit de la réaction de l'acide borique sur l'hypochlorite de potassium — au tétra-méthyl-éthylène. Elle bout sous la pression de 760 millimètres à 151°-152°. Avec la potasse caustique pulvérulente, elle fournit, sans difficulté, l'oxyde $(CH_3)_2 - \underset{O}{\underset{\diagup\diagdown}{C - C}}(CH_3)$ Éb. 95°-96°, l'isomère de la *pinacoline* de Friedel $(CH_3)_3 - C - CO - CH_3$ Éb. 106°.

Je reviendrai dans un travail spécial sur ces deux intéressants composés tétra-méthyléniques, mis au jour autrefois par Eltekoff (1).

(1) *Berichte*, etc., t. XVI (1883), p. 399.

Digitized by Google

Il est aisé de s'orienter dans la formation de ce composé. Il s'est d'abord formé le dérivé oxy-bromo-magnésien de la chlorhydrine

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{Cl}{C} - \underset{O\,Mg.Br}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

d'où est sorti l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène $(H_3C)_2 . \underset{O}{C - C}(CH_3)_2$ dont je vais m'occuper.

8 grammes de cet oxyde, éb. 95°-96°, ont été mis en réaction, avec le méthyl-bromure de magnésium $CH_3 - Mg . Br$, provenant de 2gr5 de magnésium. L'introduction de la solution éthérée de l'oxyde dans la solution éthérée du composé magnésien ne produit qu'un faible dégagement de chaleur. La masse éthérée a été maintenue à l'ébullition pendant une demi-heure, puis l'on a chassé l'éther; à la fin de cette distillation, le ballon s'est rempli d'une mousse abondante qui, par le froid, est retombée. L'opération a été continuée selon le mode habituel : addition d'eau et redissolution du précipité magnésien par l'acide sulfurique étendu. Le pentanol hydraté formé vient surnager à l'état solide. On en a recueilli environ 11 grammes, ce qui représente un rendement presque intégral.

J'ai déjà fait remarquer qu'étant symétrique, l'oxyde de tétra-méthyl-éthylène ne peut s'ajouter au composé magnésien qu'en un sens pour former le complexe

$$\begin{matrix} H_3 \\ H_3 - \\ H_3 \end{matrix} \Big\rangle C - \underset{O.Mg.Br}{C} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Digitized by Google

qui, détruit par l'eau, fournit l'hydrate du penta-méthyl-éthanol $\left[(H_3C_3) - C - \underset{\underset{OH}{|}}{C} - (CH_3)_2\right]_2 + aq$. Je rappellerai à cette occasion que l'isomère de l'oxyde du tétra-méthyl-éthylène, c'est-à-dire la pinacoline de Friedel $(H_3C)_3 - C - CO - CH_3$, éb. 106°, fournit aussi, avec le méthyl-bromure de magnésium, et dans les meilleures conditions, le penta-méthyl-éthanol (*).

En terminant, je tiens à déclarer, pour l'en remercier, combien j'ai été fructueusement aidé dans ces recherches par mon habile et zélé assistant, M. Aug. De Wael.

—

Sur le siphon chanteur; par G. Van der Mensbrugghe, membre de l'Académie.

En 1889 (1), j'ai publié une contribution à la théorie du siphon et décrit quelques expériences qui montrent très nettement la différence entre la pression atmosphérique et la pression hydrodynamique. A ce propos, j'ai indiqué quelques dispositions qui permettent de rendre à volonté la pression hydrodynamique supérieure, égale ou inférieure à la pression atmosphérique; pour plus de

(*) Voir ma notice, dans les *Bulletins de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 352.

(1) *Contribution à la théorie du siphon.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 3e sér., t. XVII, n° 1, 1889.)

Digitized by Google

clarté, je dois rappeler les dispositions dont il s'agit. Je me suis servi d'un siphon ayant partout environ 1 centimètre de diamètre intérieur; à 7 ou 8 centimètres de distance à l'orifice d'écoulement, le tube était percé d'une ouverture de 1 millimètre de diamètre, et à l'extrémité de la longue branche se trouvait fixé un tube en caoutchouc de 3 à 4 centimètres de longueur et de même section intérieure que cette branche.

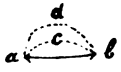
Dès que l'appareil était amorcé sous une charge de 30 à 40 centimètres par exemple, on constatait l'existence d'un filet gazeux passant par l'ouverture latérale et entraîné par le liquide; mais si l'on comprimait graduellement l'orifice terminal en caoutchouc, il se produisait une perte de charge tellement grande que la pression hydrodynamique augmentait partout à l'intérieur du siphon, de sorte que par l'ouverture latérale il ne se mouvait plus ni air ni eau, ou bien qu'il en sortait un jet d'eau qu'on pouvait rendre plus ou moins rapide.

A cette occasion, j'ai voulu savoir si le siphon est désamorcé, comme on le dit parfois dans les traités ou dans les cours de physique, dès qu'on permet à l'air de pénétrer dans la portion supérieure de l'appareil par une ouverture, si petite fût-elle; pour plus de facilité, j'ai relié deux tubes en verre de même diamètre intérieur au moyen d'un tube en caoutchouc présentant une section libre un peu moindre; ces trois tubes étaient disposés de manière à constituer un siphon ordinaire dont la longue branche déterminait un écoulement rapide. J'ai percé alors le caoutchouc formant la partie supérieure de l'appareil, d'une ouverture extrêmement petite, et j'ai amorcé l'appareil; aussitôt j'ai entendu le sifflement de

Digitized by Google

l'air qui se précipitait dans l'ouverture et traçait dans la colonne liquide une ou plusieurs séries de bullettes brillantes jusqu'à ce que le vase fût complètement vide.

Aujourd'hui, je me propose de rechercher la principale cause de ces vibrations qui transforment l'appareil en siphon *chanteur*. Pour plus de clarté, supposons que le contact de l'air avec l'eau ait lieu sur un cercle de diamètre *ab* (dont j'exagère à dessein la longueur) (fig. ci-jointe); dès que la surface plane *ab* du liquide est remplacée par la surface concave *acb* par suite de l'impulsion de l'air, l'eau éprouve un accroissement de surface qui produit une augmentation des distances intermoléculaires, non seulement à la surface libre, mais encore dans les couches voisines; cet effet se prononce davantage à mesure que la surface de contact devient plus rapprochée d'un hémisphère *adb*; toutes les pressions dues à la courbure des couches terminales sont alors dirigées vers le centre de la sphère de diamètre *ab*; c'est ce qui explique la formation d'une bulle gazeuse complètement fermée lorsque, par la pénétration consécutive de l'air, le liquide cesse de s'appuyer sur la circonférence de diamètre *ab*; mais au moment où la bulle se ferme, les pressions capillaires développées par l'étirement subit du liquide compriment l'air, et cela d'autant plus fortement que la bulle est plus petite. Cette compression subite est suivie immédiatement d'une détente; de là un mouvement vibratoire qui peut évidemment se communiquer aux corps mis en contact avec l'orifice.



Les considérations précédentes expliquent bien simplement pourquoi Joseph Plateau, malgré les moyens si

Digitized by Google

ingénieux dont il a fait usage (1), n'a pu réaliser dans un liquide un cylindre gazeux et continu; toujours, même pour de grandes vitesses, le gaz traversait ce liquide sous la forme de bulles isolées et se développant près de l'ori fice.

Les faits décrits à cet égard par l'illustre physicien se rapportaient à un courant d'air amené par un tube de verre d'environ 5 millimètres; il n'est donc pas étonnant que si l'air pénètre par une ouverture dont le diamètre n'a qu'une fraction minime de millimètre, les forces figuratrices provoquées par un écartement moléculaire soudain doivent immédiatement donner naissance à des bullettes toutes séparées les unes des autres. Or, chaque bullette qui se ferme détermine nécessairement un choc contre l'air ainsi isolé; la cause des vibrations donnant naissance au son réside précisément dans les chocs qui se succèdent avec une rapidité d'autant plus grande que la charge produisant l'écoulement de l'eau est plus forte.

Les lignes précédentes concernent le mouvement d'un gaz dans un liquide et les sons ainsi produits; prochainement, je signalerai ceux qui sont dus au mouvement rapide d'un liquide dans l'air.

---

(1) *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, t. II, pp. 500-504.

—

Digitized by Google

Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique; par W. Spring, membre de l'Académie.

J'ai montré, il y a déjà longtemps, que la compression provoque la combinaison de certains corps, tandis qu'elle cause, au contraire, la décomposition d'autres.

Suivant la règle générale qui s'est dégagée de mes expériences sur ce sujet, la combinaison a lieu lorsque le volume spécifique du corps composé résultant est plus petit que la somme des volumes de ses composants. C'est le cas le plus fréquent; il se trouve facilement démontré, surtout par la formation de plusieurs sulfures : de ceux d'argent, de cuivre, de plomb, de magnésium, etc. La compression agit alors dans le sens de l'acte chimique, de même que si elle s'exerce sur un gaz au-dessous de la *température critique*, elle agit dans le sens de la *liquéfaction* et favorise, ou détermine même celle-ci.

Dans les cas où le volume spécifique des corps composés est plus grand que la somme des volumes de leurs composants, il y a décomposition. La preuve en a été fournie, surtout, par la décomposition de l'acétate double de calcium et de cuivre (*), et par la décomposition du sulfure d'arsenic hydraté (**).

Des recherches plus récentes ont montré que ces phé-

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e sér., t. XII, p. 409, 1887.
(**) *Ibid.*, 3e sér., t. XXIV, p. 21, 1892.

Digitized by Google

nomènes chimiques n'étaient pas aussi simples qu'ils le paraissaient d'abord et qu'ils étaient dominés par une action mécanique dont la puissance était telle que la direction, ou le sens, de la réaction chimique pouvait être complètement renversé. En effet, si la compression de la matière solide a lieu de manière à permettre à celle-ci de *s'écouler, ou de fluer,* par un orifice, on constate que les molécules prennent la *formation* correspondant *à l'état liquide,* et que c'est à cette condition seulement que l'écoulement du solide a lieu. La preuve en est donnée par le fait étrange et à coup sûr paradoxal de l'augmentation de volume subie par les solides quand ils se trouvent soumis à une compression hydrostatique telle qu'ils se trouvent alors déformés.

J'ai constaté ce phénomène déjà en 1883 (*). Il a été confirmé et largement généralisé par G. Kahlbaum (**) que la mort a enlevé trop tôt à ses travaux et à ses amis. Plus récemment (***), j'ai fait voir que la raison de cette dilatation paradoxale se trouvait vraiment dans un changement de l'état moléculaire des corps, car si l'on plonge dans une électrolyte deux tiges du même métal, mais dont l'une a été dilatée par la compression, et qu'on les relie par l'intermédiaire d'un galvanomètre, on constate un courant permanent allant du métal dilaté vers l'autre. Dans le cas du bismuth, qui se contracte, au contraire,

---

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e sér., t. VI, 1883.

(**) *Abhandl. der naturforsch. Gesellschaft in Basel,* XV, p. 21, 1901.

(***) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 1066, 1903.

Digitized by Google

pendant la fusion, le sens du courant est renversé; ce qui résout la question.

Comme conséquence de ces faits, on pouvait s'attendre à voir se produire de véritables réactions chimiques dans des corps composés, convenablement choisis, lorsqu'on les soumettrait, de même, à une déformation mécanique. De fait, j'ai constaté (*) que le sulfate acide de lithium se décompose quand on le fait fluer mécaniquement, en acide sulfurique qui s'écoule et en sel neutre, alors que, cependant, la réaction contraire devrait se passer d'après les relations de densité des corps : le volume moléculaire de $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ étant plus grand que celui de $2LiHSO_4$ (102.3 contre 98.1). J'ai pu constater, de même, la décomposition de quelques sulfates acides de sodium hydratés.

J'ai tenu à vérifier si ces résultats ont le caractère d'un fait général. La question valait, je crois, la peine d'être poursuivie, car elle comprend l'explication de plus d'un cas de métamorphisme observé dans les roches et resté obscur jusqu'à présent; elle nous dit, en somme, que nous ne pouvons pas plus regarder la composition des corps solides comme immuable, que nous ne pouvons prendre la rigidité, ou la forme, comme définition de l'état solide.

Les recherches actuelles ont porté sur les *phosphates primaires de calcium, de sodium et de lithium.* On verra qu'elles confirment le fait du changement de composition

---

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 290, 1904.

Digitized by Google

des corps solides pendant leur déformation mécanique. Elles apportent aussi une légère contribution à la solution d'une question plus spéciale, celle de la *rétrogradation des phosphates acides*, si souvent agitée dans la fabrication des produits destinés à l'agriculture, et encore sans solution satisfaisante aujourd'hui. A ce titre, elles peuvent peut-être ne pas être sans quelque intérêt pour les applications de la chimie.

*
* *

1. — *Phosphate primaire de calcium.*

Ce sel a été préparé en dissolvant de la chaux pure dans la quantité nécessaire d'acide orthophosphorique. La solution a été évaporée dans le vide sec et les cristaux obtenus ont été lavés *à l'éther* (*) additionné d'un peu d'alcool absolu pour les débarrasser complètement de l'acide phosphorique libre qui pouvait les souiller. On a obtenu de la sorte une poudre cristalline blanche, *non déliquescente*. Je mentionne ce fait parce que l'on ne paraît pas encore d'accord sur la non-déliquescence de ce sel (**).

Les cristaux avaient exactement la composition : $Ca(H_2PO_4)_2 H_2O$; ils étaient complètement solubles dans l'eau.

(*) En opérant le lavage à l'aide d'*alcool*, comme l'a recommandé Stoklasa, je ne suis pas parvenu à obtenir un produit se dissolvant totalement dans l'eau.

(**) Voir Dammer, *Lehrbuch der anorg. Chemie*, t II, p. 320.

Digitized by Google

Ils ont été soumis à la compression dans un cylindre formé de deux moitiés s'appliquant l'une sur l'autre suivant un plan axial, *frettées* à refus et serrées dans un étau. La pression a été donnée lentement, à l'aide d'une vis. Elle a été poussée jusqu'à la limite de résistance du piston d'acier employé et elle a été telle, alors, que la matière comprimée a écarté les deux parties du cylindre, malgré les frettes et le serrage de l'étau, de près *d'un millimètre* et qu'elle a flué, en partie, dans les fentes ainsi formées. La partie *fluée* et la partie *non fluée* ont été recueillies, chacune, à part. Elles n'étaient plus complètement solubles dans l'eau, ni l'une ni l'autre.

Après les avoir finement pulvérisées, on les a traitées par de l'eau froide. La poudre provenant de la partie *fluée* a laissé un résidu insoluble de 0.27 °/₀ et la poudre de l'autre, un résidu insoluble de 5.75 °/₀. Il résulte donc de là que la partie du sel qui n'a pas flué a subi une altération 5.75 : 0.27 = 21.3 fois plus forte que l'autre.

Dans une autre expérience, faite avec du phosphate acide préparé par l'action de l'acide nitrique sur le phosphate $CaHPO_4$, les résultats ont été les mêmes au point de vue *qualitatif*, mais non au point de vue *quantitatif :* la proportion de matière insoluble dans la partie fluée n'a plus été que le quart de celle de la partie non fluée.

La cause de l'insolubilité partielle et différente des parties fluées et non fluées se trouve dans la mise en liberté d'acide phosphorique et d'eau et dans leur inégale répartition entre ces parties : on s'en assure facilement en lavant le produit obtenu, avant sa pulvérisation, à l'aide d'éther. Celui-ci a entraîné de l'acide phosphorique, qui a été caractérisé par les moyens ordinaires.

Digitized by Google

L'acte chimique produit par la *déformation* mécanique peut s'exprimer comme il suit :

$$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O,$$

ou bien ainsi :

$$3Ca(H_2PO_4)_2H_2O = Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 + 3H_2O.$$

En analysant le résidu insoluble, on pourrait faire cesser l'indétermination du problème, mais cette analyse est difficile, sinon impossible, à exécuter, par suite de la faible proportion de résidu insoluble laissé par la partie du sel qui n'a pas flué (0.27 °/₀, voir plus haut).

On peut se tirer d'embarras d'une manière plus commode. En effet, si le phosphate de calcium $CaHPO_4$ résiste à la déformation mécanique, il est clair qu'il représente alors le *terminus* de la réaction précédente et nous devrons adopter la première des deux équations. Si, au contraire, le sel $Ca\,H\,PO_4$ se décompose à son tour *en rétrogradant* vers $Ca_3(PO_4)_2$ suivant

$$3CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4,$$

on devra regarder la seconde équation comme exprimant complètement la réaction.

On a, en conséquence, préparé du phosphate de calcium secondaire pur, par précipitation. Le produit obtenu répondait à la formule $CaHPO_4 . 3H_2O$. Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate primaire, ce sel a abandonné un peu d'eau. Celle-ci ne renfermait pas trace décelable d'acide phosphorique ; par conséquent, la compression a détaché seulement une partie de l'eau du sel sans libérer l'acide phosphorique.

Digitized by Google

La conclusion s'impose : le sel $CaHPO_4.3H_2O$ ne *rétrograde* pas par l'action de la pression.

La quantité d'eau dégagée pendant la compression de ce sel est, toutefois, assez grande. En effet, avant la compression, on obtenait 29.37 °/₀ d'eau en calcinant 100 parties de sel; après la compression, on n'a plus trouvé que 23.79 et une autre fois 23.52 °/₀ d'eau; la différence est donc 5.58 à 5.85 °/₀. Si on rapporte cette différence au poids de l'eau contenue dans le sel, on obtient : 19.00 à 19.91 °/₀, soit donc près du cinquième de la quantité totale.

La composition du phosphate après la compression se rapproche donc beaucoup de la formule $CaHPO_4.2H_2O$, qui donne 20.93 °/₀ d'eau. C'est vers cette composition que s'achemine, d'ailleurs, le $CaHPO_4.3H_2O$ quand on l'abandonne dans le vide sec. Après quelques jours, on n'a plus trouvé que 22.70 °/₀ d'eau.

On doit donc regarder les trois molécules d'eau du $CaHPO_4.3H_2O$ comme retenues par des forces inégales. L'une d'elles rompt son attache avant les deux autres quand une même force, mécanique ou physique, exerce une action suffisante.

* * *

Ces résultats démontrent bien que la déformation mécanique d'un corps solide donne lieu à une décomposition quand l'un des produits de la décomposition peut prendre une formation moléculaire en rapport avec l'état liquide et s'éliminer, au moins partiellement,

Digitized by Google

avec la matière qui flue; mais ces résultats ne contribuent pas directement à l'explication des phénomènes de *rétrogradation* observés dans l'industrie des phosphates calciques.

Jamais, en effet, on n'a à compter, dans les fabriques, avec des pressions de l'ordre de celles qui ont été mises en jeu ici. En outre, le phosphate acide de calcium de l'industrie n'est jamais pur; il se trouve toujours mêlé d'autres matières, parmi lesquelles se trouve le plus souvent, sinon toujours, le *sulfate de calcium*.

En faisant abstraction des matières qui se rencontrent accidentellement, on doit assigner la formule suivante au *superphosphate industriel*, eu égard à sa formation à l'aide de l'acide sulfurique et du phosphate tricalcique :

$$Ca(H_2PO_4)_2,\ H_2O + 2(CaSO_4 2H_2O).$$

Il est donc intéressant de vérifier si la présence du sulfate calcique exerce une influence sur la rétrogradation par la déformation mécanique.

A cette fin, on a mêlé intimement du phosphate acide de calcium, complètement soluble dans l'eau, avec du sulfate de calcium récemment précipité, pur. Pour répondre aux conditions moléculaires données plus haut, il faut pour 1 en poids de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$, 1.365 de $CaSO_4.2H_2O$.

Le mélange a eu lieu en broyant finement les deux substances dans un mortier en agate. Dans cette opération, on exerce, naturellement, une certaine pression sur la matière et il convient de s'assurer si celle-ci est en état de produire un résultat, c'est-à-dire une *rétrogradation* du phosphate acide.

Digitized by Google

Voici les données de l'analyse qui a été exécutée à cette fin :

Prise d'essai : 2gr1615.

Cette quantité contient x de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$ et $1.365\,x$ de $(CaSO_4)2H_2O$; on aura donc la relation :

$$x + 1.365x = 2.1615;$$

d'où l'on déduit

$$x = 0.9140.$$

La prise d'essai a été épuisée par de l'eau froide. Il est évident que dans le cas où la *rétrogradation* aurait été nulle, l'eau aurait dissous les 0gr9140 de phosphate calcique et se serait chargée d'une quantité d'acide phosphorique correspondant à 0.8051 de pyrophosphate de magnésium, comme il est facile de le calculer. Or, au lieu de ces 0.8051, on n'a obtenu que 0.4364 de pyrophosphate de magnésium; une partie notable du phosphate soluble est donc devenue insoluble. La mesure de cette *rétrogradation* est donnée par la différence

$$0.8051 - 0.4364 = 0.3687,$$

et la proportion pour cent par

$$\frac{0.3687 \times 100}{0.8051} = 45.2.$$

En un mot, pendant le simple broyage du mélange dans le mortier d'agate, 45.2 % du phosphate soluble disponible sont devenus insolubles dans l'eau.

Voyons maintenant quelle est l'action exercée par une compression énergique sur ce mélange.

L'opération a été conduite comme il a été dit plus

Digitized by Google

haut : la pression a été poussée jusqu'à la dernière limite possible.

Voici, pour ce cas, les données de l'analyse du produit formé :

Prise d'essai = 2.0420, correspondant à 0.8806 de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$.

Épuisée par l'eau froide, cette prise a fourni 0.3612 de $Mg_2P_2O_7$ au lieu des 0.7756 correspondant au poids de la prise. La *rétrogradation* a donc été de 0.7756 — 0.3612 = 0.4144, et la proportion pour cent s'exprime cette fois par

$$\frac{0.4144 \times 100}{0.7756} = 53.4.$$

Elle a donc été poussée plus loin que dans le cas du simple broyage.

Dans une opération de contrôle, on a trouvé de même 52.8 °/₀, résultat qui concorde d'une manière satisfaisante avec le précédent, eu égard aux conditions de ces expériences.

*
* *

Si l'on admet, pour le motif énoncé dans un paragraphe précédent, que la rétrogradation conduit au phosphate secondaire de calcium selon

$$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O,$$

on peut calculer que la partie insoluble dans l'eau : $CaHPO_4$ vaut, moléculairement, 136, alors que $H_3PO_4 + H_2O$ valent 116, et qu'ensuite une rétrogradation com-

Digitized by Google

plète insolubilise $\frac{136 \times 100}{136 \times 116} = 53.9$ % du phosphate primitif.

L'accord étonnant entre ce nombre et ceux qu'a fournis l'analyse des produits comprimés peut donner à penser que, vraiment, la rétrogradation se fait suivant l'équation chimique précédente et même qu'elle est complète. Pourtant cette conclusion est erronée.

En effet, si elle était exacte, il y aurait de l'acide phosphorique libéré pendant la rétrogradation, et celui-ci devrait réagir avec le sulfate de calcium pour mettre en liberté de l'acide sulfurique jusqu'à production d'un équilibre chimique. Il faut donc s'assurer de la présence de l'acide sulfurique *libre* dans le produit obtenu pour être fixé. A cette fin, la solution obtenue en traitant le produit comprimé par de l'eau froide, solution qui doit donc renfermer du phosphate acide de calcium, du sulfate de calcium et, éventuellement, de l'acide sulfurique libre, a été traitée par de l'alcool jusqu'à précipitation complète du sulfate de calcium. Dans le liquide filtré, limpide, *il n'a pas été possible de déceler de l'acide sulfurique*, non seulement pas en quantité en rapport avec les données de plus haut, mais pas même *en trace*. La raison de la rétrogradation paraît donc se dérober ici comme elle s'est dérobée dans les recherches de chimie appliquée.

Un fait, toutefois, est certain, c'est que l'addition du sulfate de calcium au phosphate acide a facilité la rétrogradation au point de la faire passer de quelques centièmes à la valeur théorique à peu près. La cause de la rétrogradation doit donc être cherchée de toute nécessité dans la présence du sulfate de calcium.

Une question qui se pose tout naturellement alors est

Digitized by Google

celle de savoir si le phosphate acide de calcium et le sulfate de calcium ne donnent pas, dans les conditions réalisées, une *solution solide*, sorte de combinaison moléculaire, instable peut-être, mais assez forte cependant pour résister, dans une certaine mesure, à l'action désagrégeante de l'eau froide. Il n'est pas difficile de répondre à cette question. En effet, si la combinaison présumée existe vraiment, elle ne doit pas nécessairement retenir les cinq molécules d'eau que contient le mélange $Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O + 2(CaSO_4 + 2H_2O)$. En tout état de cause, il est instructif de s'assurer de la chose.

A cette fin, j'ai préparé, de nouveau, le mélange $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 2(CaSO_4 + 2H_2O)$ en broyant les constituants dans un mortier d'agate, et j'ai vérifié, par pesées successives, la perte d'eau qu'il subissait jusqu'à constance de poids dans une atmosphère sèche.

Comme contrôle, on a mis en observation du $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$ et du $CaSO_4.2H_2O$ en poids égaux à ceux du mélange, dans des exsiccateurs différents. Après neuf jours, le poids du mélange a cessé de diminuer. Il avait perdu alors $0^{gr}2608$ d'eau sur un poids primitif de $2^{gr}1663$, soit donc 12.03 %. Le phosphate acide de calcium n'avait rien perdu pendant le même temps et le sulfate de calcium $0^{gr}0007$ seulement, sur un poids primitif de $0^{gr}5591$, soit donc 0.12 %.

Le résultat est frappant : les constituants du mélange gardent leur eau quand ils sont séparés, mais ils la perdent pour plus de la moitié quand ils sont mêlés, car la proportion d'eau *volatilisable* contenue dans le mélange est de 20.35 %. Il est possible que si le mélange avait été fait à la presse au lieu d'avoir été exécuté à la main, dans un mortier, le résultat eût été plus marqué encore.

Digitized by Google

Quoi qu'il en soit, il est suffisamment net pour nous obliger à ne pas chercher la cause de la *rétrogradation* dans une double décomposition des constituants du mélange, mais bien dans le fait d'une combinaison moléculaire de $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$, qui est insoluble dans l'eau et dont la formation est accompagnée d'une élimination d'eau. L'accord qui s'est montré plus haut entre le degré de rétrogradation due à la pression et celui qui résulte de la relation

$$Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O,$$

est un accord fortuit, comme il ne s'en produit que trop, pour l'égarement des spéculateurs. La limite de 53.4 % à laquelle on est arrivé dans la rétrogradation par compression signifie seulement que malgré l'énergie de la pression les réactions entre les corps solides sont loin d'être *quantitatives*.

Il est probable que cette combinaison moléculaire du phosphate acide de calcium avec le sulfate de calcium n'est qu'un cas particulier d'un fait général.

En effet, si au lieu de *sulfate de calcium* on mêle au phosphate acide de calcium un autre sulfate, par exemple le *sulfate de sodium*, la réaction s'achève en quelques instants. En broyant ensemble le mélange bien sec de

$$Ca(H_2PO_4)_2H_2O + Na_2SO_4.10H_2O,$$

il se forme bientôt une pâte qui devient de plus en plus fluide à mesure que le broyage avance. Conservée dans un vase fermé, cette pâte se tasse et laisse au-dessus d'elle une solution *limpide* contenant une quantité *très faible seulement* de composé calcique. Ceci montre donc que la *rétrogradation* peut être provoquée aussi par un

Digitized by Google

sulfate soluble, du moins jusqu'à un certain point, pour autant qu'il n'intervienne pas d'autre eau que l'eau de cristallisation des sels employés.

Un fait qui doit être invoqué aussi à l'appui de la combinaison moléculaire du phosphate acide de calcium et du sulfate de sodium, c'est que la pâte molle, formée comme il vient d'être dit, *ne fait pas prise à la longue*, bien que restant au contact du liquide qui la pénètre. L'eau ne reprend donc pas son rôle d'eau de cristallisation comme elle le fait quand elle mouille des sels déshydratés par la chaleur.

La quantité d'eau libérée pendant la réaction de $Ca(H_2PO_4)_8.H_2O$ et $Na_2SO_4.10H_2O$ et qui s'évapore à l'air libre, est de 23.25 % du poids primitif du mélange. La quantité d'eau théoriquement possible est de 40.45 %.

Il est bien entendu qu'on ne peut regarder comme achevée l'étude de ces combinaisons moléculaires par ces quelques essais. J'espère pouvoir combler bientôt les lacunes de ce travail.

2. — *Phosphate primaire de sodium.*

Je passe, à présent, aux essais que j'ai faits à l'aide du *phosphate primaire de sodium :* $NaH_2PO_4.H_2O$.

Le sel a été préparé en traitant le phosphate secondaire par l'acide phosphorique. Il a été cristallisé par évaporation de sa solution dans un exsiccateur et les cristaux ont été lavés à l'alcool. Il a donné, par fusion au rouge, 26.09 % d'eau au lieu de 26.08 % que demande la formule $NaH_2PO_4.H_2O$.

Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate acide de calcium, il a flué, en partie, dans les fentes du

Digitized by Google

compresseur. La partie fluée a donné, par fusion, 26.14 °/. d'eau, tandis que la partie non fluée en a donné 25.32.

La déformation mécanique de la matière a donc été accompagnée, ici aussi, d'un changement dans la composition. La partie *liquéfiable* est devenue abondante dans la partie qui a flué. La quantité d'eau dégagée n'a cependant pas été telle qu'on eût pu en recueillir; le sel a gardé l'aspect d'un corps sec. La question de savoir s'il s'est libéré de l'acide phosphorique n'a donc pas pu être résolue.

*
* *

J'ai vérifié ensuite si le phosphate primaire de sodium se combine avec le sulfate de sodium, à sec.

Le mélange, fait suivant la formule

$$NaH_2PO_4.H_2O + Na_2SO_4.10H_2O,$$

a été broyé d'abord dans le mortier d'agate.

On constate déjà un commencement de réaction parce que la poudre acquiert, par le broyage, une tendance à s'agglutiner. Je l'ai introduite alors dans le compresseur : elle a flué tout entière, sous l'action de la pression, dans les fentes de l'appareil, au point qu'il n'est plus resté de matière sous le piston. La partie fluée était manifestement humide.

La matière ne s'étant pas partagée en une partie *non fluée* et une partie *fluée*, il n'a pas été possible de déterminer le changement de composition intervenu. J'ai alors recommencé l'opération en ne comprimant plus si fort. Cette fois, j'ai obtenu une partie fluée et une autre qui

Digitized by Google

est restée dans le cylindre. La première renfermait 41.44 °/₀ d'eau et la seconde 40.08. La différence 41.44–40.08 = 1.36 donne la mesure de la modification de composition subie par le mélange, même sous la pression réduite.

Malgré ce que cette expérience a d'imparfait, on voit cependant qu'on se trouve en présence d'un résultat positif.

Si, au lieu de mêler du phosphate primaire de sodium avec du sulfate neutre, on mêle du sulfate acide de sodium avec le phosphate secondaire suivant :

$$NaHSO_4.H_2O + Na_2HPO_4.12H_2O,$$

il suffit de le broyer dans le mortier d'agate pour le voir se résoudre en une bouillie claire. Celle-ci ne fait pas prise avec le temps. Abandonnée à elle-même, elle se divise en deux couches : l'inférieure est une masse microcristalline blanche et la supérieure est une solution limpide saturée du sel déposé. Cette réaction parle aussi en faveur d'une combinaison du phosphate et du sulfate de sodium.

3. — *Phosphate primaire de lithium.*

Le phosphate primaire de lithium, LiH_2PO_4, obtenu en fondant le phosphate neutre avec le poids nécessaire d'acide phosphorique, a été soumis à la plus forte pression possible.

Ce sel contenait 17.97 °/₀ d'eau au lieu de 17.30 que veut la théorie; il contenait donc environ 0.67 °/₀ d'humidité.

Les fentes du compresseur se sont remplies de liquide

Digitized by Google

et de sel flué, tandis que dans le cylindre est resté un bloc blanc bien agglutiné.

Le liquide écoulé avait une forte réaction acide. Son apparition démontre la modification de composition du sel acide par la compression. Cette modification est corroborée, de plus, d'une façon tout à fait sûre, parce que le bloc resté dans le cylindre n'était plus exclusivement du phosphate acide. Traité par de l'eau après avoir été finement broyé, *il ne s'est pas dissous complètement*, mais il a laissé un résidu insoluble de phosphate neutre Li_3PO_4 bien caractérisé. Le sel acide employé a donc subi une transformation partielle suivant :

$$3LiH_2PO_4 = Li_3PO_4 + 2H_3PO_4,$$

c'est-à-dire qu'il y a eu *rétrogradation* du phosphate acide.

Le résidu insoluble de Li_3PO_4 n'a pas été pesé, par suite d'un accident. Le degré de la modification intervenue reste donc indéterminé; à titre de renseignement, on peut estimer qu'il a atteint quelques centièmes de la masse totale mise en œuvre.

J'ai essayé de vérifier ensuite si le phosphate acide de lithium entre en combinaison moléculaire avec le sulfate du même nom, mais l'essai est resté incertain par suite de cette circonstance que la combinaison $LiH_2PO_4 - Li_2SO_4$ — si tant est qu'elle existe — est soluble dans l'eau comme ses constituants.

D'autre part, on ne peut pas, ici, se renseigner sur la réalité de la réaction par l'élimination d'eau, le sulfate de lithium n'en renfermant qu'*une seule* molécule et le phosphate acide étant anhydre.

En suivant la voie inverse, c'est-à-dire en mêlant le

Digitized by Google

sulfate acide avec le phosphate neutre de lithium, sec, suivant la formule

$$2LiHSO_4 + Li_3PO_4,$$

on obtient un résultat bien caractérisé.

Il suffit de broyer le mélange sec dans le mortier pour que la poudre devienne complètement soluble dans l'eau, en quelques instants, ce qui démontre le passage de Li_3PO_4 à Li_2HPO_4 ou à LiH_2PO_4.

Toutefois, avant de conclure définitivement, il y a lieu de tenir compte de ce fait que le sulfate acide de lithium donne déjà facilement lieu, au sein de l'eau, à la réaction réversible :

$$2LiHSO_4 = Li_2SO_4 + H_2SO_4,$$

et que l'acide sulfurique formé peut réagir à son tour avec le phosphate trilithique et le dissoudre. Pour élucider ce point, j'ai fait une solution d'acide sulfurique ayant le même titre que celui qui devait résulter de la décomposition totale du $LiHSO_4$ dans la quantité d'eau employée, soit une solution à 3 °/₀, et j'ai traité ensuite un poids de phosphate trilithique égal aussi à celui mis en œuvre dans la réaction précédente, par cette solution d'acide sulfurique. La solution a réagi si lentement avec le phosphate trilithique qu'après un quart d'heure un tiers du phosphate à peine était dissous; on peut donc regarder comme vrai que pendant le broyage des sels secs il se passe la réaction :

$$2LiHSO_4 + Li_3PO_4 = LiH_2PO_4 + 2Li_2SO_4,$$

les corps du second membre formant probablement une combinaison moléculaire soluble dans l'eau.

Digitized by Google

*
* *

Conclusions.

Il résulte de ces recherches :

1° Que la *déformation mécanique* des phosphates primaires entraîne leur décomposition partielle.

Celle-ci commence par l'élimination de l'eau d'hydratation pour se terminer par la libération d'une certaine quantité d'acide phosphorique. A ce titre, on peut dire que la déformation mécanique facilite la rétrogradation de certains phosphates. Elle paraît d'autant plus profonde que les corps liquides en résultant, ou plus généralement que les corps dont les molécules prennent, sous l'action de la pression, une formation correspondant à l'état liquide, peuvent s'éliminer plus complètement. Le succès ou l'insuccès de la réaction se trouve donc directement en relation avec les conditions mécaniques dans lesquelles la matière est placée, plutôt qu'avec les conditions chimiques.

2° Les phosphates primaires de calcium et de sodium, probablement aussi celui de lithium, forment des combinaisons moléculaires avec les sulfates respectifs. Dans le cas des composés calciques, cette combinaison moléculaire paraît insoluble dans l'eau et sa formation peut contribuer à la *rétrogradation* des phosphates acides.

Liége. Institut de chimie générale,
février 1907.

—

Digitized by Google

Sur une nouvelle base de poids atomiques;
par Fréd. Swarts, correspondant de l'Académie.

Depuis plusieurs années, on discute la question de savoir s'il faut adopter comme base du système de poids atomiques la masse atomique de l'oxygène ou celle de l'hydrogène.

Le choix de cette dernière paraît rationnel aux uns, parce qu'elle est la plus petite et que dans le système des poids atomiques dans lequel H = 1 la définition de la normalité des liqueurs titrées acides ou basiques est des plus simples.

Les partisans de la base oxygène objectent notamment à leurs contradicteurs que les poids atomiques établis par comparaison avec une masse d'oxygène égale à 16 sont plus voisins de nombres entiers que si l'on adopte la masse d'hydrogène comme unité; que le rapport des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène n'est pas fixé avec certitude, et qu'en fait la détermination des poids atomiques résulte de la comparaison de la masse élémentaire des corps simples avec celle de l'atome d'oxygène, et non pas avec celle de l'atome d'hydrogène.

Aujourd'hui le système de poids atomiques établi en fixant le poids atomique de l'oxygène comme égal à 16 paraît l'emporter; c'est celui qu'a adopté la Commission internationale des poids atomiques.

Cependant, il faut reconnaître que si tout notre système de numération est décimal, il ne paraît pas fort rationnel de choisir le nombre, en apparence arbitraire,

Digitized by Google

de 16 comme base d'un système de poids et qu'en le faisant, on concède implicitement à l'idée que l'hydrogène doit servir d'élément de comparaison.

Il vaudrait mieux, ainsi que l'a fait observer Ostwald, revenir au système de Berzélius et poser le poids atomique de l'oxygène comme égal à 100. Mais alors l'un des avantages du choix de l'oxygène comme base disparaît; la plupart des poids atomiques n'ont plus de valeur entière.

Le choix de l'oxygène ou de l'hydrogène comme bases est d'ailleurs quelque peu arbitraire, rien ne l'impose, et la meilleure preuve en est certainement l'impossibilité dans laquelle se sont trouvés les partisans de l'un ou de l'autre système de convaincre leurs adversaires.

Richards n'a-t-il pas examiné l'éventualité de prendre comme base le poids atomique de l'argent, auquel on donnerait la valeur 100?

Les avantages qui résulteraient de cette modification ne paraissent pas compenser le bouleversement des données numériques que les chimistes utilisent continuellement.

Les deux systèmes de poids atomiques employés aujourd'hui me paraissent justiciables d'une critique sérieuse; ils n'ont aucun point commun avec le système absolu de poids et mesures universellement adopté.

Si cet inconvénient était de peu d'importance à l'époque où les contingences de la physique et de la chimie étaient presque nulles, il n'en est plus de même à l'époque actuelle, où les deux domaines se pénètrent de plus en plus.

Déjà dans les mesures thermochimiques, on tend à

Digitized by Google

substituer le joule à la calorie, unité arbitraire; cette substitution a le grand avantage de supprimer dans les calculs relatifs aux transformations d'énergie l'introduction d'un facteur compliqué : l'équivalent mécanique de la chaleur.

Il me paraît qu'il serait facile de créer un système absolu de poids atomiques se rattachant au système C. G. S.

On définit fréquemment le poids atomique en disant que c'est la quantité de matière élémentaire, exprimée en grammes, qui, réduite à l'état de gaz parfait, occupe à 0° et sous la pression normale un volume de *n* fois 11206 centimètres cubes.

Le poids moléculaire d'une combinaison, c'est-à-dire la somme des poids des atomes-grammes de ses constituants, est déterminé par la quantité de matière gazéifiée qui occupe dans les mêmes conditions un volume de 22412 centimètres cubes, ce qui n'est certainement pas un nombre simple. En prenant pour pression normale 1,000 dynes, le volume occupé serait de 23160 centimètres cubes, nombre aussi compliqué que le précédent.

La formule $PV = RT$, exprimant une quantité d'énergie mécanique renfermée dans une molécule-gramme d'un gaz, est actuellement d'une application journalière, depuis qu'il fut démontré que le postulat d'Avogadro et, par conséquent, les lois de Boyle-Gay-Lussac sont applicables aux substances dissoutes.

Dans le système international de poids atomiques, P et V étant exprimées en unités absolues, la constante R a pour valeur 8.318×10^7 si l'énergie est mesurée en ergs; si on l'exprime en calories, $R = 1.991$.

Ce facteur numérique compliqué R intervient dans un

Digitized by Google

si grand nombre de calculs, qu'il serait hautement désirable de lui voir prendre une forme simple. On arriverait à ce résultat, et l'on rattacherait immédiatement notre système de poids atomiques au système C. G. S., en définissant le poids moléculaire d'un corps par la quantité de matière, exprimée en grammes, qui, à l'état gazeux parfait, est déterminée par une pression, un volume et une température absolue tels que le rapport $\frac{PV}{T} = 10^n$, P et V étant mesurés en dynes et centimètres cubes. Si l'on choisit le joule comme unité d'énergie, on poserait n égal à 1; les poids moléculaires et par conséquent les poids atomiques actuels devraient être multipliés par $^{10}/_{8.318}$, soit 1.2022.

Il est peu de poids atomiques dont la valeur soit établie avec certitude à moins d'un millième près. On ferait donc une erreur négligeable dans l'immense majorité des cas, en adoptant comme poids atomiques d'un système absolu de poids et mesures, les poids atomiques internationaux multipliés par 1.2. Le passage de l'un système à l'autre n'exigerait dans ce cas pas de calculs bien compliqués; le poids atomique de l'oxygène deviendrait 19.2, celui de l'hydrogène 1.21. Le volume de la molécule-gramme à 0° et sous 760 millimètres de pression serait de 26943 centimètres cubes et l'équivalent électrochimique transporterait 116.141 coulombs.

On aurait pu objecter naguère que la valeur du produit PV pour 32 grammes d'oxygène ou pour 2 grammes d'hydrogène n'était pas connu avec assez d'exactitude pour que l'on pût baser sur sa valeur une revision des poids atomiques, mais il est aujourd'hui peu de constantes physiques qui soient déterminées avec une aussi grande

Digitized by Google

précision, grâce aux travaux de Regnault, Leduc, Raleigh, Morley, Daniel Berthelot (1) et d'autres.

On pourrait également baser un système absolu de poids atomiques en s'appuyant sur une donnée électrochimique. Actuellement l'équivalent électrochimique, l'oxygène étant pris comme base, transporte 96,540 coulombs. En adoptant comme équivalent la quantité d'un élément qui transporte 10^n coulombs, on coordonnerait aussi nos systèmes de poids et mesures. Si $n = 5$, la conversion des poids atomiques en poids absolus s'obtiendrait en multipliant par 1.0359.

Le choix de ce système simplifierait singulièrement les calculs dans l'électrochimie, le passage d'un ampère correspondant alors à la décomposition d'un cent-millième d'équivalent gramme d'électrolyte.

J'estime cependant que des deux systèmes de poids atomiques dont je viens d'esquisser le principe, il faudrait préférer le premier, comme dérivant plus directement des notions théoriques qui sont à la base de la chimie. En outre, le coefficient dont il faudrait affecter les poids atomiques actuellement en usage pour passer à ce système est plus simple.

Je suis d'ailleurs intimement convaincu que si la proposition que renferment implicitement ces quelques lignes rencontrait quelque sympathie, celle-ci resterait toute platonique. On renonce difficilement à de vieilles habitudes, et depuis près d'un siècle le monde des chimistes est habitué à se servir du système actuel de poids atomiques.

---

(1) Voir notamment D. Berthelot, *Comptes rendus*, 144, p. 76.

Digitized by Google

L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones; par P. Bruylants.

Depuis longtemps, l'hémoglobine sert à caractériser certains corps en particulier, tels que l'oxygène, l'acide nitreux, certains sels : le chlorate et le ferricyanure de potassium, mais principalement l'oxyde de carbone.

La reconnaissance de ces corps est basée sur les modifications spectrales que présente l'hémoglobine soumise à leur action.

L'hémoglobine, en effet, présente une bande d'absorption caractéristique; de plus, ses produits d'addition, de transformation ou de décomposition présentent également des bandes d'absorption caractéristiques pour chacun d'eux.

Parmi les corps que le pigment sanguin peut servir à identifier, les uns laissent le protéide non dédoublé; les autres le transforment en hématine ou en hémochromogène ou en leurs dérivés.

C'est ainsi que l'oxygène et l'oxyde de carbone s'ajoutent simplement au protéide pour donner l'oxyhémoglobine et la carboxyhémoglobine.

Les nitrites, le ferricyanure et le chlorate de potassium respectent également le protéide, mais le transforment en méthémoglobine.

L'acide cyanhydrique agit aussi sur le pigment sanguin, mais, selon le degré de concentration de ses solutions, il donne des produits bien différents : on peut obtenir une hémoglobine cyanhydrique, mais on peut obtenir aussi-

Digitized by Google

une hématine cyanhydrique, c'est-à-dire que sous l'influence de l'acide il y a décomposition du protéide avec formation d'hématine qui, elle, se transforme en cyanhématine.

Dernièrement encore, la matière colorante du sang a été appliquée à la recherche du fluor dans l'analyse des denrées alimentaires (1). Cette recherche est basée sur les transformations que subit le spectre de la méthémoglobine sous l'influence du fluorure de sodium.

* * *

En étudiant l'action de divers réducteurs sur l'hémoglobine oxygénée, j'ai eu l'occasion de constater une réaction spectrale de l'hémoglobine, caractéristique non seulement pour des composés déterminés, mais pour toute la classe des aldéhydes, qu'elles appartiennent à la série grasse ou à la série aromatique.

Cette réaction n'est pas partagée par les acétones : elle pourra donc servir à la différenciation de ces deux classes de composés très voisins.

D'autre part, comme cette réaction est très constante, elle permettra l'identification et même le dosage des aldéhydes.

Distinction des aldéhydes et des acétones.

Les aldéhydes, en général, agissent sur l'hémoglobine et donnent avec elle une réaction spectrale très nette et très facile à observer ; les cétones, au contraire, semblent ne pas agir sur le pigment sanguin.

---

(1) Ville et Derrien, *Bull. de pharmacie du Sud-Est* (juillet 1906).

Digitized by Google

Quoi qu'il en soit, le spectre d'absorption présenté par l'hémoglobine subissant l'action d'une aldéhyde, est bien différent du spectre d'absorption présenté par l'hémoglobine subissant l'action d'une acétone, absolument dans les mêmes conditions.

1° Action des aldéhydes sur l'hémoglobine.

A une solution à 4 °/₀ environ de sang défibriné, additionnée de sulfure ammonique jaune, on ajoute une quantité minime d'une aldéhyde. Il se produit alors une réaction ordinairement assez rapide, se manifestant par la production d'un spectre d'absorption spécial et par la coloration brune que prend la solution sanguine.

Les phénomènes observés au spectroscope sont les suivants :

On constate d'abord les deux bandes de l'hémoglobine oxygénée ; elles sont situées dans le jaune et dans le vert cyané et séparées par une plage jaune verdâtre. La première bande, située à droite de la raie D, est la bande α, dont le maximum d'absorption est à λ 580. La deuxième bande, située près de la raie E, est la bande β ; elle a son maximum d'absorption à λ 540.

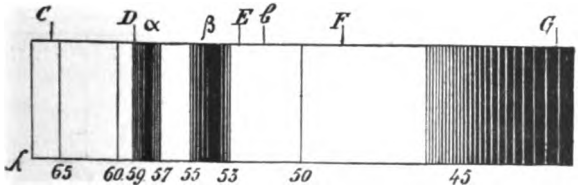


Fig. 1

Les deux bandes d'absorption de l'hémoglobine oxy-

Digitized by Google

génée diminuent d'abord d'intensité; avant que la bande centrale de Stokes, c'est-à-dire la bande de l'hémoglobine, ne soit formée, une troisième bande, faible d'abord, et assez diffuse, mais se concentrant rapidement, apparaît au milieu des deux premières Les deux bandes primitives diminuant progressivement d'intensité, la troisième, au contraire, devenant de plus en plus intense, il se fait qu'à un moment de la réaction on peut observer trois bandes d'égale intensité.

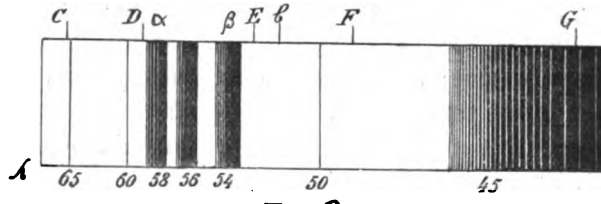


Fig. 2

Plus tard, la bande β de l'hémoglobine oxygénée semble se déplacer vers la droite; bientôt après, la bande α de l'hémoglobine oxygénée a disparu.

Il ne reste plus alors que deux bandes, l'une très nette à gauche, l'autre plus diffuse à droite.

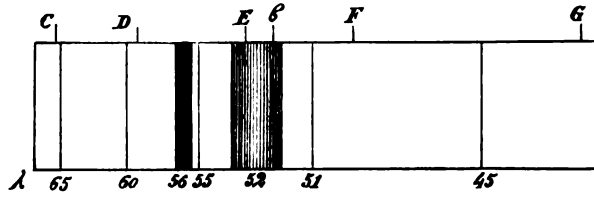


Fig. 3

Les phénomènes sont un peu différents si l'on réduit au

Digitized by Google

préalable la solution sanguine par le polysulfure ammonique. Dans ces conditions, on ne voit d'abord qu'une seule bande, la bande centrale de Stokes. Sa partie médiane se concentre peu à peu, pour donner la bande gauche, tandis que la bande diffuse se forme à droite.

Le spectre ainsi formé est caractéristique du pigment ferrugineux, l'hémochromogène (1).

Il est donc constitué de deux bandes, l'une très intense entre E et D, dont le milieu tombe environ sur $\lambda = 560$, l'autre beaucoup plus diffuse, mais plus large et s'étendant au delà de la raie *b* dans le vert : le milieu de cette bande tombe à $\lambda = 520$.

Quelle que soit la nature ou la complexité de l'aldéhyde qui réagit sur le pigment sanguin, la position des bandes de l'hémochromogène est absolument fixe et indépendante de la nature de l'aldéhyde (2).

La largeur et l'intensité de ces bandes dépendent de la quantité d'aldéhyde.

---

(1) L'hémochromogène se forme par la réduction de l'hématine. Celle-ci prend elle-même naissance dans l'action des acides et des alcalis sur l'hémoglobine oxygénée.

M. Donogany a préparé l'hémochromogène par l'action de la pyridine et du sulfure ammonique sur l'hémoglobine oxygénée. Il a même obtenu de cette façon des préparations microscopiques d'hémochromogène cristallisé. (Z. DONOGANY, *Maly's Jahresbericht*, XXII, 1004.)

(2) Les bandes d'absorption de l'hémochromogène formé dans d'autres conditions présenteraient de légères variations suivant la nature des substances qui accompagnent le pigment. (HOPPE-SEYLER, *Zeit. physiol. Chemie*, XIII, 442. — BERTIN-SANS et MOITESSIER, *Comptes rendus*, 20 février et 13 mars.)

Digitized by Google

*
* *

Les aldéhydes suivantes ont réagi avec l'hémoglobine et ont donné cette réaction spectrale.

Série grasse :

1. Formol (1);
2. Aldéhyde acétique;
3. — propionique;
4. — isobutyrique;
5. — isovalérique;
6. — œnanthique;

---

(1) En se servant de formol vieux, c'est-à-dire partiellement polymérisé, nulle réaction ne se produit : le formol fraîchement préparé donne la réaction. Le tryoxyméthylène, comme tous les polymères d'ailleurs, est, ainsi que nous le verrons plus loin, sans aucune action sur l'hémoglobine.

M. Tollens décrit une bande d'absorption spéciale obtenue par l'action de la chaleur sur un mélange d'hémoglobine oxygénée, de sulfure ammonique et de formol. Cette bande, qui vient se placer entre les deux bandes de l'hémoglobine oxygénée, est plus intense que celles-ci. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 1426.)

Nous tenons à faire remarquer :

1° que le formol employé par M. Tollens était fort probablement polymérisé, sinon il aurait agi sur l'hémoglobine pour la transformer en hémochromogène, et l'auteur aurait obtenu la réactions pectrale complète;

2° que lorsqu'on chauffe modérément, comme l'indique M. Tollens, une solution sanguine avec du sulfure ammonique seul, on obtient également cette bande plus prononcée que les deux bandes de l'hémoglobine oxygénée et située entre celles-ci.

Digitized by Google

7. Citral;
8. Citronellal;
9. Acroléine;
10. Glyoxal;
11. Aldol : aldéhyde β oxybutyrique.

Série aromatique :

1. Aldéhyde benzoïque;
2. — salicylique : orthooxy-benzoïque;
3. — anisique : paroxyméthyl-benzoïque;
4. — cinnamique : phényl-acroléine;
5. — cuminique : para-isopropyl-benzoïque;
6. — méthylène-protocatéchique;
7. — diméthyl-protocatéchique;
8. — orthotoluique;
9. — métatoluique;
10. — paratoluique;
11. Furfurol.

Non seulement les aldéhydes comme telles agissent sur l'hémoglobine, mais encore quelques-unes de leurs combinaisons réagissent de la même façon; telles sont en général du moins leurs combinaisons bisulfitiques.

2° Action des acétones sur l'hémoglobine.

Les acétones, bien que présentant quant à leur composition et quant à certaines de leurs réactions beaucoup d'analogie avec les aldéhydes, ne donnent avec l'hémoglobine aucune réaction spéciale.

En opérant dans les mêmes conditions qu'avec les

Digitized by Google

aldéhydes, c'est-à-dire en ajoutant à la solution sanguine du polysulfure ammonique, et l'acétone, l'hémoglobine oxygénée se réduisant, on observera au spectroscope l'unique bande de Stokes, c'est-à-dire le spectre d'absorption de l'hémoglobine.

Les essais ont été faits avec les acétones suivantes :

1. Acétone diméthylique;
2. — méthyl-éthylique;
3. — dipropylique;
4. — méthylnonylique;
5. — allylique;
6. Acétyl-acétone;
7. Méthylhepténone;
8. Acétophénone;
9. Hydrure de tanacétyle $C_{10}H_{16}O$;
10. Camphre $C_{10}H_{16}O$;
11. Carvone $C_{10}H_{14}O$;
12. Ionone $C_{13}H_{20}O$;
13. Benzoïne;
14. Benzyle.

La réaction des combinaisons bisulfitiques est identique à la réaction des acétones comme telles.

* * *

Les acétones et les aldéhydes, composés très voisins, sont donc bien différenciées par l'action du réactif hémoglobine.

Les acétones donnent un spectre se rapprochant de celui de l'hémoglobine; les aldéhydes donnent des composés se rattachant par leur spectre à l'hémochromogène.

Digitized by Google

De plus, il suffit pour produire ces réactions de quantités d'aldéhydes très faibles : cette réaction est si sensible qu'elle nous a permis de relever la présence de traces d'aldéhydes dans une acétone diméthylique considérée comme pure.

Observations au sujet de la réaction aldéhydique.

Des divers essais qui ont été faits sur les solutions aqueuses ou alcooliques des aldéhydes, sur les aldéhydes polymérisées, et de ceux qui ont été institués dans le but d'étudier l'action comparative de ces composés, on peut déduire les faits suivants :

1° Les solutions aqueuses des aldéhydes peu carbonées perdent très rapidement leur action sur l'hémoglobine. Il est probable que cela est dû à la combinaison des aldéhydes avec l'eau. Le même phénomène se produit d'ailleurs avec toutes les aldéhydes en solution dans l'alcool. Ici il y a manifestement combinaison de l'aldéhyde avec son dissolvant.

2° Les aldéhydes polymérisées n'ont plus aucune action sur l'hémoglobine. Ceci nous paraît absolument normal ; on sait, en effet, que les polymères ne participent plus aux propriétés des molécules simples. C'est ainsi que le trioxyméthylène, la paraldéhyde acétique, la paraldéhyde isobutyrique, l'œnanthol polymérisé au moyen du carbonate potassique sont inertes vis-à-vis de l'hémoglobine.

3° Il existe de grandes différences entre les aldéhydes au point de vue de l'intensité réactionnelle.

Digitized by Google

C'est au groupement aldéhydique seulement qu'est due la réaction. Il s'ensuit que pour les mêmes quantités en poids de différentes aldéhydes, ce seraient les moins carbonées qui devraient réagir le plus intensément. Il n'en est rien. On constate, en effet, qu'à mesure que leur poids moléculaire augmente, il faut pour produire la réaction dans un même laps de temps et avec une même intensité des quantités de plus en plus minimes, cela du moins jusqu'à un certain degré de carburation.

Aldéhydes complexes.

Parmi les aldéhydes complexes, c'est-à-dire celles qui possèdent, outre la fonction aldéhydique, d'autres fonctions, les unes sont sans action sur l'hémoglobine : telles sont, dans la série grasse, les sucres aldéhydiques aldohexoses et aldopentoses, et, dans la série aromatique, quelques aldéhydes phénoliques; les autres, au contraire, donnent encore nettement la réaction.

Dans la série grasse :

L'aldol, aldéhyde β oxybutyrique, donne la réaction avec une grande intensité. Il s'ensuit qu'un seul hydroxyle, du moins en position β, n'a aucune influence sur le chaînon aldéhydique (1).

D'autre part, les sucres aldéhydiques tels que

---

(1) Il sera intéressant de vérifier s'il en est de même en position γ. On sait que dans une molécule complexe, les diverses fonctions ont le plus d'action réciproque lorsque l'une d'elles est en position γ par rapport à l'autre.

Digitized by Google

dextrose, galactose, mannose, ou encore l'arabinose et la xylose, soumis aux mêmes conditions d'expérience que les aldéhydes précédentes, se sont montrés sans action sur l'hémoglobine.

A quoi faut-il attribuer cette neutralité réactionnelle ?

A la présence de plusieurs groupements hydroxyles dans la molécule de l'aldéhyde, ou bien à des phénomènes de polymérisation?

N'est-ce pas un argument nouveau en faveur de l'hypothèse qui représente ces composés comme des anhydrides internes, dérivant d'un alcool, dans lequel deux hydroxyles seraient unis au même atome de carbone?

On sait que l'on invoque déjà en faveur de cette manière de voir, l'inaltérabilité à l'air de ces composés et le fait qu'ils ne colorent pas la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

Le glucose dextrose posséderait d'après cette hypothèse la formule

$$CH_2\ OH - CHOH - CH - CHOH - CHOH - CHOH$$
$$\llcorner\!\!\!

α) *Aldéhydes monophénoliques.*

La présence d'un seul hydroxyle, du moins en position ortho, n'empêche pas la réaction de se produire; c'est le cas pour l'aldéhyde salicylique.

L'aldéhyde paraoxybenzoïque, au contraire, se montre sans action sur l'hémoglobine.

Cette inactivité n'est évidemment pas due au seul fait de la présence d'un hydroxyle. Est-ce le fait de la position para? Très probablement non, puisque l'éthérification de l'hydroxyle fournit un composé qui donne la réaction à l'hémoglobine.

Il semble bien plutôt que l'on puisse admettre que l'aldéhyde paraoxybenzoïque a une molécule polymérisée.

En effet, il n'existe pas de relations normales entre les aldéhydes oxybenzoïques ortho et para en ce qui concerne leurs propriétés physiques et notamment leur fusibilité.

L'aldéhyde oxybenzoïque ortho, fus. — 20°;

L'aldéhyde oxybenzoïque para, fus. + 116°.

Il y a donc une différence de 136° entre les points de fusion de ces deux aldéhydes oxybenzoïques.

En général, les variations de position du groupement hydroxyle au sein des molécules aromatiques n'ont pas une influence aussi notable sur la fusibilité. Ainsi :

L'acide oxybenzoïque ortho, fus. 152°;

L'acide oxybenzoïque para, fus. 210°;

L'alcool oxybenzylique ortho, fus. 82°;

L'alcool oxybenzylique para, fus. 111°.

Digitized by Google

C'est-à-dire que les points de fusion de ces dérivés ortho et para diffèrent de 58° pour les acides oxybenzoïques et de 29° pour les alcools oxybenzyliques.

La différence de 136° existant entre les points de fusion des aldéhydes oxybenzoïques plaide en faveur de l'hypothèse de la polymérisation.

De plus, lorsque dans cette molécule l'hydroxyle est éthérifié par l'alcool méthylique, on obtient l'aldéhyde anisique qui réagit à l'hémoglobine. Ce dérivé fond à — 2°; la transformation du radical hydroxyle en radical oxyméthyle abaisse donc le point de fusion de 118°. Ce chiffre semble également indiquer que l'aldéhyde para-oxybenzoïque a une molécule condensée.

β) *Aldéhydes diphénoliques.*

Prenons comme exemple l'aldéhyde protocatéchique.

Celle-ci est d'une inactivité complète vis-à-vis de l'hémoglobine; il en est de même de son dérivé monométhylé, la « vanilline ».

Au contraire, ses dérivés où les deux hydroxyles sont éthérifiés réagissent facilement; il en est ainsi pour l'aldéhyde méthylène protocatéchique et pour l'aldéhyde diméthylprotocatéchique (1).

---

(1) Ce composé a été préparé en faisant réagir de l'iodure de méthyle sur une solution dans l'alcool à 50 % G. L. de vanilline, dont le groupement phénolique a été exactement saturé par la potasse.

On peut suivre les progrès de l'éthérification, la réaction à l'hémoglobine devenant de plus en plus intense au fur et à mesure que la réaction s'achève.

Digitized by Google

Est-ce à l'influence des deux radicaux hydroxyles introduits dans la molécule de l'aldéhyde benzoïque qu'il faut attribuer cette inactivité?

Peut-être, puisque ces deux fonctions étant éthérifiées, on obtient des composés qui réagissent facilement.

Cependant des phénomènes de polymérisation peuvent également expliquer cette inertie vis-à-vis de l'hémoglobine.

Nous pouvons considérer, en effet, l'aldéhyde protocatéchique comme un dérivé de l'aldéhyde paraoxybenzoïque, un hydroxyle étant introduit dans sa molécule en position méta. Si l'aldéhyde paraoxybenzoïque est un polymère, comme ses propriétés physiques anormales semblent le démontrer, son dérivé hydroxylé méta sera, lui aussi, et même à plus forte raison, un polymère.

Dosage des aldéhydes.

La réaction des aldéhydes sur l'hémoglobine est non seulement caractéristique, mais encore très sensible et très constante.

Elle est très sensible: c'est ainsi que pour provoquer la réaction avec $2^{cc}5$ de sang-réactif (1), il suffit de

$0^{gr}00039$ de citral, $0^{gr}00098$ d'œnanthol; $0^{gr}00300$ de valéral.

---

(1) Le sang réactif se prépare de la façon suivante :

On se sert de sang de porc défibriné de densité 1,055 environ, on en fait une solution à 3.7 °/o; celle-ci est additionnée de sulfure ammonique dans la proportion de 1 centimètre cube de sulfure pour 19 centimètres cubes; on obtient ainsi 20 centimètres cubes de sang-réactif.

Digitized by Google

Cette réaction est très constante : en effet, lorsqu'on opère avec une aldéhyde déterminée, en employant les mêmes quantités d'aldéhyde et les mêmes quantités de solution sanguine, on constate que la réaction se produit avec la même intensité et devient apparente au bout d'un même laps de temps.

En changeant les rapports entre les quantités d'aldéhydes et de réactif, on constate que l'intensité de la réaction et le moment d'apparition de la réaction sont proportionnels aux quantités d'aldéhydes réagissantes.

Ce fait a été vérifié un grand nombre de fois, dans l'action du citral sur l'hémoglobine.

Il suit de là que l'on peut se servir de la réaction à l'hémoglobine pour faire une détermination quantitative d'aldéhyde.

Des essais entrepris dans ce sens, pour le dosage du citral dans les huiles essentielles de citron, ont donné des résultats bien plus satisfaisants que ceux que l'on obtient par les procédés en usage actuellement dans l'industrie des parfums artificiels.

Il reste à faire quelques essais à l'aide d'un instrument en construction et il sera possible alors de donner tous les éléments techniques d'un procédé de dosage des aldéhydes dans les huiles essentielles.

La réaction que je viens de décrire soulève plusieurs questions encore dont je compte continuer à m'occuper.

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Bambeke (*Ch. Van*). Quelques remarques sur *Polyporus Rostkowii* Fr., espèce nouvelle pour la Flore belge. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (10 p.).

Massart (*Jean*). Extension de l'Université libre de Bruxelles. Impressions de la nature équatoriale, 4e édition. Bruxelles, 1903; in-8° (24 p.).

— Comment les plantes vivaces sortent de terre au printemps. Bruxelles, 1903; extr. in-8° (30 p.).

— Extension de l'Université libre de Bruxelles. La guerre et les alliances entre animaux et végétaux, 2e édition. 1904; in-8° (28 p.).

— Jardin botanique de l'État. Notice sur les collections éthologiques. Bruxelles, 1904; in-8° (64 p.).

— Jardin botanique de l'État. Notice sur la serre des plantes grasses. Bruxelles, 1905; in-8° (31 p.).

— Les Muscinées du littoral belge. Compte rendu d'une herborisation faite les 1er et 2 novembre 1904, à Westende et Coxyde. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (15 p.).

— Notice sur la collection phylogénique du Jardin botanique de l'État. Bruxelles, 1905; in-8° (27 p.).

— L'évolution et ses facteurs (six leçons accompagnées de projections). Bruxelles, 1906; in-8° (28 p.).

— Sommaire du cours de botanique fait en candidature en sciences naturelles. Bruges, 1906; in-12 (172 p.).

Godeaux (*Lucien*). Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre. Bruxelles, 1907; extr. in 8° (5 p.).

— Sur quelques complexes particuliers. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (11 p.).

Digitized by Google

Liagre (*Charles*). Action de la teinture de strophantus et de la strophantine sur le rythme du cœur. Paris, 1906; extr. in-8° (15 p., fig.).

De Wildeman (*Ém.*). Émile Laurent, professeur à l'Institut agricole de Gembloux, 1861-1904. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (32 p., portrait).

Bosmans (*H.*). Le fragment du commentaire d'Adrien Romain sur l'algèbre de Mahumed Ben Musa El-Chowârezmî. Bruxelles, 1906; in-8° (21 p.).

— L'algèbre de Jaques Peletier du Mans, départie en deus livres (XVI° siècle). Bruxelles, 1907; extr. in-8° (62 p.).

— Le commentaire de Gemma Frisius sur l' « Arithmetica integra » de Stifel. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (4 p.).

— Le « De arte magna » de Guillaume Gosselin. Leipzig, 1907; extr. in-8° (24 p.).

Arctowski (*Henryk*). Variations de la vitesse du vent dues aux marées atmosphériques. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (16 p.).

Bruxelles. *Musée royal d'histoire naturelle.* Mémoires, tome III, 1904. In-4°.

— *Observatoire royal.* Annales, nouvelle série : Physique du globe, tome III, fascicule 2; Annales astronomiques, tome IX, 2e fascicule, 1906. In-4°.

—

Romero (*Julio-Garcia*). Corrientes solenoidales y fisiologia dinámica. Empedrado, 1907; petit in-8° (19 p.).

Lange (*Gunardo*). Rio Pilcomayo desde la desembocadura en el roi Paraguay, hasta el paralelo 22° sud, con un mapa en 7 hojas, y un croquis de itinerarios. Buenos-Ayres, 1906; vol. in-8° et atlas (122 p.).

Digitized by Google

Bashforth (*Francis*). Balistic experiments from 1864 to 1880. Cambridge, 1907; in-8° (33 p.).

—

Simula (*Ubaldo*). Un caso di elefantiasi della vulva. Sassari, 1906; extr. in-8° (7 p. et 2 pl.).

Olivero (*G.-B.*). Astronomia. Conferenza. Turin, 1907; in-8° (36 p.).

MODÈNE. *Regia Accademia di scienze, lettere ed arti.* Memorie, volume VI, 1906. In-4°.

MESSINE. *R. Accademia peloritana.* Atti, vol. XX, fasc. 1 e 2; XXI, 1 e 2. 1906. — Resoconti delle tornate delle classi (luglio-dicembre 1906).

—

Hepites (*St. C.*). Les sécheresses en Roumanie. Brunswick, 1906; in-8° (3 p.).

— La première réunion de la Commission permanente de l'Association internationale de sismologie. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (12 p.).

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 2 mars 1907.*

Correspondance.

Mort de Henri Moissan, associé. (Lettre de condoléance à MM. les secrétaires perpétuels de l'Académie des sciences de Paris avec réponse de MM. Berthelot et Darboux.) — Mort de Dimitri Ivanovitch Mendeléeff, associé. (Lettre de condoléance à l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg.) — Mort de Nicolas Sokolov, géologue en chef du Comité géologique de la Russie, à Saint-Pétersbourg. — M. Charles Doolittle Walcott, élu secrétaire de la Smithsonian Institution de Washington. — Célébration à Bologne du troisième centenaire de la mort de U. Aldrovandi. — Quatrième congrès international des mathématiques (Réunion à Rome du 6 au 11 avril 1908). — Ouvrages offerts 128

Prix Théophile Gluge.

IIIe période (1905-1906).

Lecture du rapport du jury 130

Association internationale des Académies.

Assemblée générale les 29 mai et jours suivants. (Requête de l'Académie royale des sciences... de Madrid au sujet du système de M. Torres Quevedo pour la description symbolique des machines. — Lettres du comité de l'Association et de MM. Couturat et consorts, relatives au choix d'une langue auxiliaire internationale.) 131

Digitized by Google

Rapports.

Lecture des rapports :

1° de MM. Massau et Le Paige : (Sur les équations canoniques; par A. Quanjel) 132

2° de MM. de la Vallée Poussin, Deruyts et Neuberg (L'intégration des différentielles totales d'ordre quelconque exprimées sous forme explicite ou sous forme implicite; par M. P. Ubaghs) . . . . . *ib.*

Rapports de MM. A. Jorissen et Henry (L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones; P. Bruylants) 132, 134

Communications et lectures.

Sur une nouvelle méthode de détermination des indices de réfraction. — Emploi du goniomètre de Wollaston, sans adjonction d'aucun appareil spécial pour la mesure des indices; par G. Cesàro 135

Détermination du signe optique d'une substance; par G. Cesàro. 159

Sur diverses synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chloro-carboné $(H_3C)_2 . \underset{Cl}{C} - C <$; par L. Henry . . 162

Sur le siphon chanteur; par G. Van der Mensbrugghe . . 189

Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique; par W. Spring. 193

Sur une nouvelle base de poids atomiques; par Fréd. Swarts. . 212

L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones; par P. Bruylants. 217

Liste des ouvrages présentés. 232

Digitized by Google

AUG 13 1907
161
S_Ed_B

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 4

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112
1907

Digitized by Google

Digitized by Google

1907

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 4

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 15 avril 1907.

M. C. Le Paige, directeur.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. J. Fraipont, *vice-directeur;* C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, V. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, Ch. Francotte, A. Gravis, Aug. Lameere et G. Cesàro, *membres;* J. Massau, Max Lohest, A. Rutot et Victor Willem, *correspondants.*

Digitized by Google

MM. Paul Pelseneer et Th. Durand écrivent pour motiver leur absence.

M. le Directeur, en ouvrant la séance, annonce que le Roi, par son arrêté en date du 27 mars dernier, a promu au grade de commandeur de l'Ordre de Léopold MM. Van der Mensbrugghe et Spring ; au grade d'officier, MM. Gilkinet, Terby, Ch. Lagrange, Léon Fredericq et Rutot.

Par le même arrêté, ont été nommé chevaliers MM. Delacre, Cesàro et Lohest.

Je suis heureux, dit M. Le Paige, d'être, en cette circonstance, l'organe et l'interprète des sentiments de la Classe pour féliciter nos confrères au sujet de ces distinctions.

Je suis également heureux de pouvoir annoncer que M. Louis Henry a été nommé grand-officier de l'Ordre de la Couronne de S. M. le Roi de Roumanie. La Classe, je n'en doute pas, se sentira profondément flattée de cette distinction accordée à l'un de ses membres dont la science est si hautement appréciée à l'étranger.

Les applaudissements accueillent les paroles de M. le Directeur ainsi que les remerciements exprimés d'abord par M. Van der Mensbrugghe, autant au nom de ses confrères présents qu'en son nom personnel, et puis par M. Louis Henry.

CORRESPONDANCE.

La Classe des sciences prend notification officielle de la mort presque subite de M. Marcelin Berthelot, décédé, dans son appartement de Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris, le 22 mars, au moment où on

Digitized by Google

venait de lui annoncer la mort de sa femme. M. Berthelot était né à Paris le 23 octobre 1827; il allait donc entrer dans sa 80e année; il était associé de la Section des sciences mathématiques et physiques depuis le 16 décembre 1889.

M. le Secrétaire perpétuel ajoute que lorsqu'il a appris par les journaux politiques le décès de l'illustre savant, il a immédiatement écrit à son fils René, professeur à l'Université de Bruxelles, et associé de la Classe des lettres et des sciences morales et politiques, pour lui dire combien la mort de son vénéré père suscite un long et douloureux écho dans toute l'Académie, laquelle professait pour lui la plus grande admiration en raison de ses recherches de chimie; il a cru de son devoir, continue M. Marchal, d'associer les noms de Mme et de M. Berthelot dans les condoléances de la Classe.

M. René Berthelot et sa famille ont exprimé à l'Académie leurs remerciements pour l'hommage académique rendu à leurs parents et pour la sympathie qui leur est témoignée.

— Le Comité pour un monument à Théodore Schwann, ancien associé de la Classe, demande le concours de l'Académie, pour l'aider à glorifier le souvenir de l'une de ses illustrations.

— La Société géologique de Londres fait savoir qu'elle célébrera, les 26, 27 et 28 septembre prochain, son centième anniversaire de fondation. — M. Mourlon accepte d'y représenter l'Académie.

— Hommage d'ouvrages :

1° *Évolution de la terre et de l'homme;* par Jean Chalon (présenté par M. Charles Francotte);

Digitized by Google

2° *La suppression du tunnel de Braine-le-Comte et les sables boulants. — Le forage de Wavre-Notre-Dame;* par le baron O. van Ertborn;

3° *Étude du micromètre du cercle méridien de Repsold;* par H. Philippot;

4° *Célébration du deuxième décennaire et manifestation Ernest van den Broeck, le 16 février 1907, à la Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie;*

5° *Congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux, tenu à Bruxelles au Palais des Académies, en 1906;*

6° *OEuvres complètes de J.-C. Galissard de Marignac,* tomes I et II, 1840-1887 (Hors séries des *Mémoires de la Société de physique de Genève*);

7° *Sur les formes différentielles m-linéaires;* par Th. De Donder.

— Remerciements.

A la demande de M. Th. De Donder, ses deux billets cachetés déposés en février 1906 et en janvier 1907 seront annulés, leurs contenus ayant été publiés.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus des animaux;* par Oct. Donny-Hénault et Mlle J. Van Duuren. — Commissaires : MM. L. Fredericq, Jorissen et Willem;

2° *Sur la construction de deux surfaces à éléments multiples;* par L. Godeaux. — Commissaire : M. Neuberg;

3° *Sur les relations de quatre points;* par Théophile De Donder. — Commissaires : MM. de la Vallée Poussin et Demoulin.

Digitized by Google

Association internationale des Académies.

Le Comité de l'Association avait envoyé :

1° Une requête de l'Académie royale des sciences de Madrid demandant le renvoi à une Commission spéciale du système de M. de Torres y Quevedo pour la description symbolique des machines.

Rapport sur la proposition de faire nommer, par l'Association internationale des Académies, une commission spéciale chargée d'examiner le système proposé par M. de Torres y Quevedo pour la description des machines; par M. Massau, de la Classe des sciences.

Dans une note parue dans la *Revue de Mécanique* (septembre-octobre 1901), M. de Torres a donné la description de machines algébriques permettant de calculer les puissances d'une variable, le produit de ces puissances par des coefficients, la somme et le rapport de deux sommes de monomes de cette espèce; les expressions calculées deviennent des fonctions rationnelles lorsque les exposants sont entiers.

Comme dans la règle et le cercle à calcul, les quantités sont introduites par leurs logarithmes.

Pour chaque coefficient, et pour la variable, il y a un disque circulaire gradué que l'on fait tourner d'un angle proportionnel au logarithme de la quantité. La multiplication revient à ajouter deux déplacements angulaires; cette addition est effectuée mécaniquement par une combinaison de roues dentées. La division des quan-

Digitized by Google

tités s'obtient de la même manière. L'élévation à une puissance revient à multiplier un déplacement angulaire par l'exposant, ce que l'on obtient par une combinaison des roues dentées. L'addition de deux quantités représentées par leurs logarithmes est une opération plus difficile. On sait que l'on peut établir, entre les déplacements angulaires de deux axes, une relation quelconque; on y arrive par une combinaison de roues dentées dont l'une a la forme d'une fusée sans fin; la variation du rayon de la fusée dépend de la relation qui lie les angles. C'est de cette manière que M. de Torres résout le problème suivant : Un déplacement angulaire mesure le logarithme d'un nombre, réaliser le déplacement qui mesure le logarithme de ce nombre augmenté de l'unité. Pour obtenir la somme de deux monomes, on prend leur rapport, on ajoute l'unité par la fusée sans fin, on chasse le dénominateur par une multiplication et l'on trouve la somme demandée. Toutes ces opérations se font mécaniquement. Il faut autant de fusées sans fin qu'il y a de signes plus dans la formule à construire.

M. de Torres a construit aussi une machine effectuant certains calculs sur les imaginaires. Chaque quantité complexe est introduite sur un disque circulaire; on fait tourner le disque de l'argument de la quantité; on déplace un bouton d'une longueur égale au module dans une coulisse dont l'origine est le centre du disque. Pour multiplier deux quantités imaginaires, il faut ajouter les arguments et additionner les logarithmes des modules, opérations faciles à réaliser mécaniquement. La demi-somme de deux imaginaires est donnée par le milieu de la droite qui joint les points représentant les deux quan-

Digitized by Google

tités données; on obtient mécaniquement le milieu de la distance de deux points en réunissant ces points par un double losange; de la demi-somme, on passe à la somme par un changement d'unité. Si l'on se donne les racines d'une équation du second degré, on obtient les coefficients de l'équation en prenant la somme et le produit des racines; réciproquement, on trouve les racines quand les coefficients sont donnés. En faisant varier l'un des coefficients autour d'un point critique, on constate la permutation des racines.

Dans une note publiée en 1907 dans la *Revista ingeniera*, M. de Torres y Quevedo propose un système de notations et de formules symboliques pour faciliter la description des machines.

Quand on représente une machine au moyen de plans, coupes et élévation, il est souvent utile d'ajouter un texte explicatif. Dans le système proposé, ce texte serait remplacé par des signes indépendants de toute langue parlée et qui rappellent les principes de l'écriture chinoise. L'auteur a dressé un tableau de 48 signes principaux; ce sont des dessins, de très petite dimension, des éléments que l'on rencontre le plus fréquemment dans les machines. Les dimensions et les positions sont indiquées au moyen de coordonnées; les relations de vitesse par des équations.

C'est ce système que l'Académie de Madrid demande à faire examiner par une commission spéciale, et l'Académie de Vienne nous demande s'il y a lieu de mettre cet objet à l'ordre du jour de l'assemblée prochaine de l'Association des Académies.

J'estime que la discussion de cette question devrait être

Digitized by Google

ajournée. Il n'y a pas urgence, car on peut toujours représenter une machine par des dessins suffisamment complets pour rendre le texte à peu près inutile. Le système de M. de Torres est assez compliqué; si les auteurs l'employaient dans leurs mémoires, on ne pourrait pas reproduire les nouveaux symboles par la typographie, à moins de faire confectionner un grand nombre de nouveaux caractères. Si le système de M. de Torres est réellement pratique, il sera, sans aucun doute, employé par quelques professeurs de machines dans leur enseignement. Ces expériences indiqueront mieux que des discussions quelle est la valeur du système et quels sont les perfectionnements qu'on peut y apporter. C'est alors que l'Association des Académies pourrait prendre une décision.

2° Une requête de la Délégation pour l'adoption d'une langue auxiliaire internationale.

Sur le désir exprimé par l'Académie impériale des sciences de Vienne, la Classe s'occupe également de cette proposition.

M. Mourlon donne lecture de la note suivante :

Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale.

Comme je le rappelais à notre dernière séance, plusieurs membres de la Classe des sciences se sont déjà déclarés partisans d'une langue auxiliaire internationale, et je me rallie pleinement à l'opinion exprimée par feu le général de Tilly (1) et par notre savant confrère

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1904, n° 2, pp. 87, 88, 89.

Digitized by Google

M. P. Mansion (1), à savoir qu'il semble préférable que ce soit l'*Association internationale des Académies* qui fasse le choix de cette langue plutôt que d'en abandonner la solution à la *Délégation* pour son adoption.

M. le Secrétaire perpétuel a fait distribuer à chacun des membres de la Classe, suivant le désir exprimé par le Bureau de l'Association, la lettre de la Délégation à M. le Président de l'Académie impériale des sciences de Vienne, ainsi que celle de ce dernier à notre Académie. Or, il se trouve que celui-ci n'est autre que le célèbre géologue Suess : ceux d'entre nous qui se sont trouvés en rapport avec ce chef d'école et ont été à même d'apprécier toute l'étendue de ses connaissances dans ses remarquables travaux de tectonique, ont pu se convaincre qu'il doit connaître tout au moins le russe, l'allemand, le hollandais, l'anglais, le français, l'italien, l'espagnol et le portugais.

On comprend que, dans ces conditions, notre confrère autrichien n'éprouve pas au même degré que d'autres, moins linguistes, la nécessité de recourir à une langue auxiliaire internationale.

Toutefois, il est permis de se demander si ce savant, qui est peut-être le mieux au courant de la géologie mondiale, est parvenu à s'assimiler certains travaux importants, comme ceux, par exemple, dont nous venons de recevoir, au Service géologique, plusieurs volumes, qui sont édités exclusivement en islandais et portent la signature d'un éminent géologue danois, M. Th. Thoroddsen.

---

(1) *Ibid.*, 1906, n° 12, pp. 855-856.

Digitized by Google

Mais pas n'est besoin d'invoquer en ce moment la non-connaissance, pour le plus grand nombre, de l'islandais et autres langues scandinaves, non plus que de langues slaves (russe, polonais, tchèque, bulgare, serbe, croate, etc.), du magyare, du finnois (suomi), du japonais et de nombreuses autres encore dans chacune desquelles se publient des œuvres de plus en plus nombreuses et importantes et qui restent presque sans utilisation dans les rayons de nos bibliothèques.

Bornons-nous simplement à constater ce qui se passe en réalité un peu partout et, en particulier, à la section de bibliographie de notre Service géologique. Si nous sommes arrivés, après dix-sept années d'efforts persévérants, à dresser sur fiches mobiles le *Répertoire universel des sciences géologiques* dont la publication ne comprend pas moins de seize volumes pour ses deux séries, l'expérience ainsi réalisée nous conduit à une constatation qu'il semblera peut-être opportun de faire connaître en ce moment.

Et, en effet, s'il nous a été possible de permettre au travailleur de se documenter le plus complètement et le plus aisément sur la littérature de notre spécialité, si nous avons pu le dispenser de consacrer un temps précieux à des recherches rebutantes et trop souvent infructueuses, nous nous apercevons qu'un terrible obstacle empêche de tirer tout le parti désirable de notre nouvelle organisation. Cet obstacle consiste dans la connaissance insuffisante des langues et ne fera que s'accentuer par la suite, à mesure du développement inéluctable du progrès scientifique en tous pays.

En présence de l'impossibilité où l'on se trouvera de pouvoir se documenter dans les différentes langues, il

Digitized by Google

est de toute évidence qu'un temps viendra où une langue auxiliaire universelle finira forcément par s'imposer. Seulement, comme ce temps est peut-être encore loin de nous, il y aura toute une longue période de transition durant laquelle il faudra recourir à un moyen terme. Celui-ci consistera pour les publications qui méritent mieux qu'une destination restreinte et parfois toute locale, à être l'objet de traductions, voire même de résumés, dans les différentes langues. Dès lors, n'est-on pas tout naturellement amené à conclure qu'il serait beaucoup plus logique, moins coûteux et, par conséquent, plus pratique que ces traductions et résumés fussent publiés dans une seule langue, qui serait précisément la langue auxiliaire internationale, dont le moment semble venu de faire choix?

Un de nos confrères faisait remarquer à notre dernière séance, qu'avant de se prononcer sur la question de principe, il faudrait savoir à quoi l'on s'engage et quelle est la langue qui a le plus de chances d'être adoptée.

Je me permettrai de rappeler à ce sujet qu'à la séance de la Classe du 6 février 1904, dans un échange de vues entre les membres, à la suite d'une communication de feu M. de Tilly, dont je déclarai appuyer les considérations relatives à l'utilité d'une langue scientifique internationale, notre savant confrère, M. Massau, fit connaître les motifs pour lesquels l'une des langues en question, l'*esperanto*, devait, dans sa pensée, avoir la préférence sur les autres et notamment sur le volapük, bien qu'il nous ait dit avoir parlé couramment cette dernière langue, pour laquelle il a obtenu le diplôme de volapükatidel (professeur de volapük).

Mais tout en constatant que la langue artificielle et

Digitized by Google

scientifique imaginée par le docteur polonais L. L. Zamennof a pris déjà un développement si considérable et compte un grand nombre d'organes, voire même de revues, comme celle, exclusivement scientifique, éditée à Genève sous la direction de M. René de Saussure, l'*Internacia Scienca Revuo*, qui est entrée dans sa quatrième année d'existence, il faut se rappeler qu'il est encore d'autres langues visant le même but, tel, par exemple, le latin sans flexion de Peano. C'est, à mon avis, ce qui rend tout à fait indispensable, pour ne pas s'exposer au grave écueil d'en avoir plusieurs, de fixer dès maintenant le choix d'une langue auxiliaire internationale parmi celles que l'expérience a déjà consacrées en maints pays.

Or, quelles institutions peuvent mieux que les Académies remplir cette haute et importante mission?

Leur honneur y est en quelque sorte engagé, comme le déclarait, avec une véritable prescience, le regretté et éminent confrère de Tilly, dans sa communication prérappelée de 1904 à notre Classe des sciences.

Les considérations de M. Mourlon sont appuyées par MM. Mansion et Massau.

M. Léon Fredericq, appuyé par M. Gilkinet, se déclare hostile à l'adoption d'une langue auxiliaire internationale, parce qu'il n'y voit, dit-il, que des inconvénients. En effet, ajoute-t-il, la situation actuelle ne me paraît pas aussi noire que l'ont dépeinte les partisans de la *langue auxiliaire*. Pour ne parler que des savants qui cultivent la même spécialité que moi, les physiologistes publient presque tous leurs travaux importants en français,

Digitized by Google

en anglais ou en allemand. Les Scandinaves, les Slaves, les Tchèques, etc., savent parfaitement que s'ils n'usaient que de leur langue maternelle, ils ne seraient pas lus. De même, dans les congrès de physiologistes, les langues des petites nationalités sont proscrites. Tout se fait en français, en anglais, en allemand ou en italien. La difficulté résultant de la diversité des langues n'existe pour ainsi dire pas. Tout homme cultivé est, en effet, censé comprendre le français, l'allemand et l'anglais.

La situation actuelle est donc très supportable, grâce à l'emploi pour ainsi dire exclusif des trois grandes langues que nous savons déjà; et c'est en pure perte qu'on veut nous forcer à en apprendre une quatrième, à titre de langue auxiliaire! De plus, il est à craindre que lorsque nous aurons adopté l'*Esperanto* ou le *Latin sans flexions*, un certain nombre de personnes se croient à l'avenir dispensées d'apprendre l'anglais et l'allemand, d'où un abaissement du niveau de la culture générale des gens qui s'occupent de science.

En supposant même l'utilité d'une langue auxiliaire reconnue, je crois que ce n'est pas l'*Association internationale des Académies* qui peut utilement choisir cette langue auxiliaire. Une réunion de savants où les linguistes seront nécessairement en infime minorité sera incompétente pour résoudre une question de linguistique. Ce serait une aventure fort dangereuse pour le prestige des Académies. Voyez en quelle posture nous nous trouverions à présent si, il y a vingt-cinq ans, nous avions consenti à nous charger de désigner une langue internationale. Nous aurions évidemment choisi le *Volapuk*, qui est tombé à plat depuis. Qui nous garantit que l'*Esperanto* ou le *Latin sans flexions*, qui tiennent la corde

Digitized by Google

actuellement, ne seront pas supplantés d'ici à un certain temps?

Je suis donc d'avis que nous, mathématiciens, physico-chimistes, géologues et biologistes, nous ferons sagement de nous abstenir, de peur d'avoir à regretter une décision manquant de maturité et de compétence. »

Il est procédé au vote. La majorité se prononce pour une langue auxiliaire. Elle estime, ensuite, que ce soit l'Association internationale des Académies qui s'occupe du choix de cette langue.

PRIX THÉOPHILE GLUGE.

Physiologie.

(Troisième période, 1905-1906.)

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

A. — M. Zunz a envoyé au concours, pour cette période, la série suivante de mémoires publiés en 1905 et 1906 :

1° a) *Contribution à l'étude de la digestion des albumoses dans l'estomac et dans l'intestin grêle.* Bruxelles, 1905.

b) *Contribution à l'étude des propriétés antiprotéolytiques du sérum sanguin.* Bruxelles, 1905.

c) *Contribution à l'étude de l'activation du suc pancréatique par les sels.* Bruxelles, 1906.

d) *Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels* (deuxième communication). Bruxelles, 1906.

e) *Contribution à l'étude de la digestion gastrique de la*

Digitized by Google

viande crue et de la viande cuite chez le chien. Bruxelles, 1906.

f) *Recherches stalagmométriques sur les albumoses et les peptones.* Bruxelles, 1906.

g) *Action des albumoses secondaires et des peptones sur l'or colloïdal.* Bruxelles, 1906.

2° Deux travaux manuscrits :

h) *Die Eiweissverdauung im Magen*, paru depuis dans *Ergebnisse der Physiologie d'Asher* et *Spiro.*

i) *Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels* (troisième communication), travail inédit.

j) *Sur les effets de la ligature des canaux pancréatiques chez le chien* (en collaboration avec le Dr R. Mayer).

A titre documentaire :

k) Un travail publié en 1904, *Sur l'action de l'or colloïdal sur les albumoses primaires* et

l) Un travail de M. Adrien Lippens, *Recherches stalagmométriques sur les amers.*

a et *e* nous donnent une étude soignée, permettant de suivre pas à pas les différents stades de la transformation digestive des albuminoïdes alimentaires en produits plus simples, ainsi que la résorption de ces produits à la surface de l'estomac et de l'intestin du chien.

b. L'auteur confirme le fait de l'inhibition exercée par le sérum sanguin de chien sur la digestion pepsique et trypsique des albuminoïdes (par des antiferments), ainsi que la présence d'un ferment protéolytique et d'une kinase activant le suc pancréatique.

c, d, i. L'auteur a trouvé, avec V. Henri, Delezenne et d'autres, que le suc pancréatique pur, inactif par lui-

Digitized by Google

même au point de vue protéolytique, pouvait être activé de manière à digérer l'albumine, sans l'intervention de l'entérokinase. Il a spécialement étudié sous ce rapport les particularités de l'activation du suc par les solutions de nitrates de calcium et de magnésium, dont l'action est analogue à celle de l'entérokinase. Les sels de Ba, Sr, Li, Cd, Zn, Gl jouissent de propriétés analogues, mais à un degré bien moindre. D'autres sels essayés par l'auteur se sont montrés indifférents.

f, *g*. L'auteur s'était occupé antérieurement, avec succès, de la purification et de la séparation par précipitation fractionnée des différents produits de la digestion des albuminoïdes. Il poursuit l'étude des caractéristiques physico-chimiques de ces produits : réaction vis-à-vis de l'or colloïdal ; déterminations de la capillaro-activité au moyen du stalagmomètre d'après la méthode de Traube. Ce sont des données expérimentales nombreuses, recueillies avec soin et qui constituent des matériaux à utiliser pour caractériser les différentes espèces d'albumoses, de peptones, etc.

Toutes ces recherches, que l'auteur poursuit depuis plusieurs années, sur la digestion, ont été exécutées avec un soin minutieux et représentent une somme considérable de travail. Elles ont été très favorablement appréciées à l'étranger et ont valu à M. Zunz l'honneur d'être désigné pour rédiger le chapitre de la digestion gastrique dans le dernier volume des *Ergebnisse der Physiologie* d'Asher et Spiro. Ce travail d'ensemble, à la fois critique et historique, est également soumis à l'appréciation du jury, ainsi qu'un mémoire (*j*) fait en collaboration avec le Dr R. Mayer.

Digitized by Google

B. — M. le Dr Falloise soumet au même jury les travaux suivants :

1° *Sur l'existence de l'alexine hémolytique dans le plasma.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], n° 5, 1905.)

2° *Distribution et origine des ferments digestifs de l'intestin grêle.* (ARCH. INTERN. PHYSIOL., 1905, II, 299.)

3° *Contribution à la physiologie comparée de la digestion chez les céphalopodes.* (ARCH. INTERN. PHYSIOL., 1905, III, 282.)

4° *Les sécrétions du pancréas.* (Congrès français de médecine, 1905.)

5° *Origine de la lipase gastrique.* (ARCH. INTERN. PHYSIOL., 1906, III, 396.)

6° *La digestion des graisses dans l'estomac.* (ARCH. INTERN. PHYSIOL., 1906, IV, 87.)

7° *A propos de la lipase gastrique.* Seconde communication (manuscrit).

8° *Mécanisme d'action des substances hypotensives de la muqueuse intestinale* (épreuve du JOURNAL DE PHYSIOL. ET PATHOL. GEN.).

Analysons brièvement les principaux résultats originaux de ces différents travaux :

1° L'auteur prouve par une série d'expériences aussi ingénieuses que démonstratives le bien fondé de la théorie de la préexistence dans le plasma sanguin intact de l'alexine hémolytique, et l'impossibilité de faire dériver cette substance d'une désintégration cadavérique des leucocytes, comme le veulent Metschnikoff et Levaditi.

2° L'auteur a examiné la distribution et l'origine des

Digitized by Google

ferments digestifs de l'intestin grêle en faisant des extraits des différentes portions successives de l'intestin et en traitant séparément pour ces différentes portions les plaques de Peyer, les glandes de Lieberkühn, les villosités, etc. Un raclage systématique de la muqueuse congelée lui a permis de séparer les couches superficielles (villosités) des couches profondes (glandes de Lieberkühn).

L'*érepsine* existe dans les villosités et dans les glandes de Lieberkühn; elle agit à la fois dans la lumière de l'intestin et dans la profondeur (action intracellulaire).

L'*entérokinase* est produite par les cellules des villosités et non par les plaques de Peyer ni par les glandes de Lieberkühn.

L'*amylase*, le *ferment inversif* et la *maltase* sont produits dans les glandes de Lieberkühn.

Les organes lymphoïdes ne jouent donc aucun rôle dans l'élaboration des ferments digestifs.

Les ferments digestifs sont le plus abondants dans le duodénum, puis diminuent à mesure qu'on avance dans l'intestin grêle. Il n'y a d'exception que pour l'érepsine, qui est un peu plus abondante dans le jéjunum que dans le duodénum.

3° L'auteur constate chez les céphalopodes l'existence d'un *ferment protéolytique* faible dans les glandes salivaires, celle d'un *ferment protéolytique*, d'une *amylase*, d'une *lipase* et d'une *érepsine* dans le suc hépatique. Il a mis à profit pour cette étude les méthodes et les notions nouvelles introduites depuis quelques années dans nos connaissances sur la digestion des vertébrés. Le foie des céphalopodes ne fonctionne pas comme organe d'absorption.

Digitized by Google

4° La réputation que l'auteur s'est acquise en dehors de nos frontières par ses nombreux travaux sur la physiologie de la digestion lui ont valu l'honneur d'être désigné par le Congrès français de médecine de 1905 comme rapporteur de la question : *les sécrétions du pancréas*. L'exposé magistral qu'il a fait de cette question si controversée lui a fourni l'occasion de rappeler ses propres travaux et découvertes, notamment celle de l'action des injections intraveineuses de sécrétine et celle des acides introduits dans l'intestin sur la sécrétion biliaire.

5°, 6°, 7° Dans ces trois mémoires, l'auteur étudie l'action de l'estomac dans la digestion des graisses. Il montre que la *lipase* de Volhard appartient bien en propre à la sécrétion stomacale et ne provient pas indirectement du pancréas. Il démontre sa présence dans la profondeur de la muqueuse, puis chez des chiens dont le pancréas a été extirpé, chez le lapin, chez le chien dont l'estomac est suturé au niveau du pylore et séparé du duodénum depuis plusieurs jours, etc.

Il étudie l'importance de la digestion stomacale des graisses. Dans le chyme, qui s'écoule par une fistule duodénale, la digestion des graisses peut atteindre 52 °/₀ (œufs) et 42 °/₀ (lait) au maximum. Elle peut descendre à 7 °/₀.

8° Une série d'expériences illustrées de graphiques très démonstratifs, établissent que l'action hypotensive des extraits de muqueuse intestinale s'exerce à la fois directement sur les vaisseaux et sur le cœur, sans que les centres vaso-moteurs y soient directement intéressés.

Comme on a pu en juger par l'analyse précédente, les travaux envoyés au concours du Prix Gluge par MM. Falloise et Zunz sont remplis de faits nouveaux et

Digitized by Google

intéressants. M. Fredericq propose de partager le prix entre les deux concurrents. »

MM. Masius et Willem, deuxième et troisième commissaires, se rallient à cette proposition, qui est adoptée par la Classe.

RAPPORTS.

Théorie de la propagation des ondes liquides dans les tuyaux élastiques; par M. Maurice Alliaume.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« M. Alliaume se propose, dans ce mémoire, de calculer la vitesse de l'onde provoquée par une modification de pression à l'extrémité d'un tuyau élastique rempli d'un liquide en repos ou en mouvement.

Le tuyau est supposé circulaire ; son axe rectiligne est constamment un axe de symétrie ; on néglige, par conséquent, la composante de la pesanteur normale à l'axe. En prenant l'axe du tuyau comme axe d'abscisses, les variables indépendantes du problème sont l'abscisse, la distance à l'axe et le temps. L'une des équations de l'hydrodynamique donne la dérivée de la pression par rapport à l'abscisse; par une intégration dans l'étendue d'une section, on peut remplacer les termes de cette équation par leurs valeurs moyennes. Les termes qui expriment l'accélération et l'influence du frottement s'obtiennent en remplaçant les vitesses par leur valeur moyenne, sauf

Digitized by Google

à introduire certains coefficients de correction. La pression moyenne peut s'exprimer au moyen des dérivées partielles du rayon du tuyau; en assimilant une zone du tuyau à un cylindre élastique, on trouve une relation linéaire entre la pression à la surface et le rayon du tuyau; l'une des équations de l'hydrodynamique donne la dérivée partielle de la pression par rapport à la distance à l'axe en fonction de l'accélération normale à cet axe; cette dérivée peut être calculée à la surface parce que l'accélération s'exprime en fonction des dérivées secondes du rayon du tuyau; on obtient la dérivée en un point quelconque de la section en supposant qu'elle varie proportionnellement à la distance; on en déduit la pression moyenne. Finalement, l'équation du mouvement devient une équation aux dérivées partielles à deux fonctions inconnues : la vitesse moyenne et le rayon du tuyau; les variables indépendantes sont l'abscisse et le temps. En y ajoutant l'équation dite de continuité, le problème est déterminé.

Dans une première approximation, M. Alliaume néglige d'abord les dérivées d'ordre supérieur au premier; il obtient ainsi deux équations du premier ordre, puis, en éliminant la vitesse, une équation unique du second ordre, qui détermine la variation du rayon du tuyau. Cette équation est linéaire, à coefficients constants et sans second membre; l'intégrale est la somme de deux fonctions arbitraires. En prenant comme intégrale particulière l'une ou l'autre de ces deux fonctions, on obtient une onde animée d'un mouvement de translation.

M. Alliaume utilise ensuite cette première solution approchée pour transformer les termes qui ont été négligés provisoirement, de manière à pouvoir éliminer la

Digitized by Google

vitesse entre les deux équations. Le rayon du tuyau satisfait alors à une équation aux dérivées partielles du quatrième ordre; cette équation conduit à une nouvelle valeur de la vitesse de chaque point de l'onde.

On peut émettre certains doutes au sujet de la valeur des résultats obtenus par ces procédés d'approximation. Il est difficile de dire, avec certitude, quelle est l'influence, sur les intégrales d'un problème, d'évaluations approchées portant sur les équations différentielles elles-mêmes. On peut même obtenir des résultats différents selon la méthode d'approximation; c'est ainsi qu'en utilisant la première solution approchée, on pourrait calculer complètement les dérivées d'ordre supérieur négligées provisoirement; on retrouverait alors la même équation du second ordre que dans la première approximation, mais complétée par un second membre. La vitesse de propagation des discontinuités serait la même dans les deux approximations.

Quoi qu'il en soit, M. Alliaume utilise le moins possible la première solution approchée et obtient ainsi des résultats qui sont probablement très approchés de l'exactitude. Il fait remarquer, du reste, qu'il a suivi pas à pas la méthode employée par M. Boussinesq, dans une question analogue : la propagation des ondes à la surface des canaux découverts.

Le mémoire est terminé par deux applications au cas d'un liquide primitivement au repos.

J'estime que le mémoire de M. Alliaume est un travail utile et intéressant. J'ai l'honneur d'en proposer l'impression. »

—

Digitized by Google

Rapport de M. Van der Mensbrugghe, deuxième commissaire.

« Je me rallie volontiers au rapport et à la conclusion du savant premier commissaire; je propose l'impression du mémoire dans la collection des *Mémoires* in-8°. »

M. De Heen, troisième commissaire, déclare adhérer aux conclusions des rapports des deux premiers commissaires. Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

En conséquence, le mémoire de M. Alliaume figurera dans la collection des *Mémoires* in-8°.

—

Sur le gisement et l'origine des roches métamorphiques de la région de Bastogne; par X. Stainier.

Rapport de M. M. Lohest, premier commissaire.

« La plupart des géologues admettent aujourd'hui que les roches sédimentaires les plus dures, telles que les quartzites, les grès, les ardoises, les marbres, se sont déposées à l'état meuble, sous forme de sable, d'argile ou de boue, et désignent sous le nom de métamorphisme les modifications apportées dans ces roches, postérieurement à leur dépôt. Dans certaines régions, ces modifications sont spécialement remarquables et se manifestent, non seulement par un durcissement général de la masse minérale, mais encore par le développement de nombreux cristaux. C'est surtout au sujet de l'origine de ces éléments cristallins que des divergences d'opinions se manifestent.

Les uns, envisageant que le refroidissement du globe

Digitized by Google

terrestre donne naissance à des efforts de contraction, se manifestant à l'évidence dans les plissements et les cassures des roches sédimentaires, supposent que ces efforts suffisent pour provoquer la cristallisation de la matière, d'où le nom de *dynamométamorphisme*, appliqué à cette théorie.

D'autres, au contraire, admettant jusqu'à une certaine limite, peu précise d'ailleurs, l'intervention des efforts dynamiques, se refusent à attribuer à cette influence les modifications de certaines roches sédimentaires très chargées de cristaux spéciaux : ilménite ou biotite, par exemple, et font intervenir la présence de foyers éruptifs pour expliquer la formation des cristaux.

Il est incontestable, d'ailleurs, qu'au voisinage des roches éruptives, on observe des modifications nombreuses dans la nature des sédiments. On les désigne sous le nom de *métamorphisme plutonien*.

Il existe en Ardenne, aux environs de Bastogne, une région dont la composition minéralogique paradoxale n'avait pas échappé à l'œil observateur de Dumont. On y trouve, en effet, loin de tout centre volcanique, des couches indiscutablement sédimentaires, renfermant à la fois des fossiles et des cristaux parfaits de grenat ou d'amphibole.

Aussi n'est-il pas étonnant que la solution de cette énigme minérale ait préoccupé un grand nombre de nos meilleurs géologues contemporains, parmi lesquels on peut citer MM. Dupont, de la Vallée Poussin, Renard, en Belgique; MM. Gosselet et Barrois, en France; M. Lossen, en Allemagne; MM. Harker, Bonney et miss Raisin, en Angleterre.

Comme l'indique, d'ailleurs, M. Stainier dans un his-

Digitized by Google

torique très bien fait, tous ces savants sont loin d'être d'accord et ont même parfois varié dans leur interprétation, et c'est dans le but de jeter un peu de lumière dans le débat, que cet auteur a repris très consciencieusement l'étude de la région.

L'important travail qu'il présente à l'Académie comprend deux parties : l'une descriptive, l'autre théorique. La première, dans laquelle l'auteur étudie le mode de gisement des roches métamorphiques, est divisée en plusieurs chapitres, où il est successivement traité de l'âge des roches de Bastogne, de la tectonique de la région, de la description et de la distribution des gîtes métamorphiques. A ce sujet, l'auteur distingue, à Bastogne, un métamorphisme général et un métamorphisme spécial, distribué sporadiquement.

Sa description est accompagnée de nombreuses figures, de cartes et de coupes, mettant parfaitement en relief les résultats de ses nombreuses observations. L'auteur confine, toutefois, ses investigations dans le domaine minéralogique et géologique, laissant de côté les questions d'analyse chimique et pétrographique qui se rattachent au problème.

Dans la seconde partie de son mémoire, M. Stainier recherche la cause du métamorphisme de la région de Bastogne et signale, avec raison, les points défectueux des théories de ses prédécesseurs. Il conclut, en s'appuyant sur des arguments que nous exposerons plus loin, à l'abandon définitif de l'hypothèse du dynamométamorphisme et se rallie à l'opinion qui attribue les modifications des roches sédimentaires de Bastogne à l'influence d'une roche éruptive, cachée dans la profondeur.

Ce mémoire est le fruit d'un labeur considérable. Le

Digitized by Google

lecteur y trouvera un grand nombre d'observations précises et de considérations intéressantes.

Nous pourrions nous contenter d'en proposer, bien volontiers, l'impression dans les publications de l'Académie. Mais, comme nous avons des réserves à faire au sujet de la valeur des arguments présentés par M. Stainier, nous exposerons notre opinion le plus brièvement possible.

Dans le but de préciser le débat, je citerai textuellement les conclusions de M. Stainier :

« Arrivé au terme de cette longue étude, dit-il, nous nous trouvons donc en face de deux solutions du problème. Il nous semble que le choix ne peut être douteux. D'un côté, nous avons la solution du métamorphisme plutonien, qui se recommande par sa grande simplicité, par l'accord entre les faits observés et la théorie, et qui n'a contre elle que le fait de reposer sur une base hypothétique. Si, pour éviter cet obstacle dont nous avons démontré l'inanité, on tombe dans l'hypothèse dynamique, on est entraîné dans un dédale de complications, d'illogismes et l'on doit faire appel à des agents secondaires dont l'existence est autrement problématique. »

En combattant ainsi le dynamométamorphisme, M. Stainier suit bien le mouvement contemporain.

Comme il le constate, d'ailleurs, la période d'engouement pour le dynamométamorphisme est passée, et l'un des bons géologues de notre époque n'a pas même hésité à prédire la mort de cette théorie pour les premières années du XXe siècle (1). Il importe, cependant,

(1) TERMIER, *Compte rendu du Congrès géologique de Vienne*, p. 581.

Digitized by Google

de mettre les choses au point et de préciser ce qu'on entend par métamorphisme dynamique.

Je crois qu'actuellement bien peu de géologues soutiendraient cette théorie dans un sens absolu, n'admettant que la seule intervention des efforts dynamiques, pour expliquer la cristallisation des roches. Le principe émis par Termier (1) : « les actions dynamiques déforment, mais ne forment point », semble généralement admis, bien que les expériences célèbres de M. Spring démontrent entièrement son inexactitude.

Mais ce métamorphisme purement dynamique, dont l'impossibilité est loin d'être démontrée, n'a vraisemblablement jamais eu l'occasion de se réaliser seul. Il opère simultanément avec un autre, désigné sous le nom de métamorphisme chimique, dû à la circulation de l'eau à haute température et parfois chargée de sels solubles.

Cette circulation s'effectue dans des roches froissées dynamiquement et, en s'appuyant sur les recherches de M. Spring, on admettra que les efforts de compression qui continuent à s'exercer dans un tel milieu, facilitent encore les réactions nécessaires pour amener la cristallisation.

La possibilité de tels phénomènes est démontrée par l'expérience.

C'est en opérant avec de l'eau pure ou faiblement chargée de carbonates alcalins, sous haute pression, que Sénarmont, Daubrée et Friedel ont obtenu des cristaux de quartz, de pyroxène, de fluorine, de tridymite, d'orthose, etc.

---

(1) *Loc. cit.*, p. 580.

Digitized by Google

D'autre part, M. Spring, en bourrant dans des tubes la poudre amorphe d'un certain nombre de corps et les exposant à des températures allant de 200 à 400 degrés, a transformé ces poudres en cristaux, après un temps plus ou moins long, variant suivant l'espèce de matière.

Et si l'on pense que les phénomènes obtenus dans le laboratoire se sont effectués pendant la durée d'un éclair, comparativement à l'immensité des temps géologiques, l'on entrevoit facilement le développement de divers cristaux, dans des roches à composition chimique complexe, si ces roches ont été mises, par la nature, dans des conditions plus favorables encore que celles de l'expérience.

L'eau existant dans toutes les roches, il ne reste plus qu'à trouver la raison de la température et de la pression nécessaires pour y produire des cristallisations.

Les partisans du métamorphisme plutonien font appel aux roches éruptives, visibles ou cachées dans la profondeur de l'écorce terrestre. Et cette intervention paraît parfois nécessaire pour expliquer la teneur anormale en alcalis et en magnésie, que renferment ces terrains modifiés.

Dans d'autres cas cependant, là où l'on ne trouve point de roche éruptive dans le voisinage immédiat, les défenseurs du dynamométamorphisme supposent : 1° ou que la transformation en chaleur du mouvement de contraction de l'écorce terrestre a été suffisante pour provoquer la cristallisation, ou bien 2° que la température nécessaire à ce phénomène provient de la chaleur propre de la terre, qui augmente à mesure qu'on s'enfonce en profondeur.

Les défenseurs de cette dernière théorie supposent

Digitized by Google

donc que le métamorphisme est un phénomène de profondeur, ayant exigé, pour se produire, une charge considérable de sédiments et une haute température, conséquence de cette charge.

L'érosion opérée par les eaux expliquerait comment nous trouvons aujourd'hui, à la surface du sol, des roches chargées de cristaux qui auraient acquis leurs modifications dans la profondeur.

Et si, par l'effet de cette désagrégation et de cette érosion, il nous est aujourd'hui donné d'explorer facilement ces parties centrales d'une montagne, jadis recouvertes d'une épaisseur considérable de couches, il n'en résulte pas moins que les roches que nous y extrayons de la surface du sol ont été jadis soumises à des conditions de température et de pression toutes différentes de celles qu'elles supportent aujourd'hui.

Il est vrai que, jusque dans ces dernières années, un grand nombre de géologues belges considéraient encore les massifs anciens de l'Ardenne comme des îles ayant perduré pendant toute l'époque dévonienne et carbonifère, et non comme des noyaux mis au jour à la suite d'une érosion intense, ayant eu pour effet d'enlever de l'Ardenne des milliers de mètres de sédiments et de raser cette montagne jusqu'à sa base.

Mais les récentes études de tectonique démontrent à l'évidence, selon nous, que l'Ardenne a été le théâtre d'aussi grandioses dénudations.

En effet, des calculs faits sur des coupes levées avec une grande exactitude par M. Fourmarier, permettent d'évaluer à 10,000 mètres au moins l'épaisseur des couches recouvrant jadis la région actuelle de Bastogne, et cette considération en implique une autre.

Digitized by Google

En supposant une augmentation de temperature dans la profondeur, d'un degré par 30 mètres, on trouverait facilement que la région actuelle de Bastogne a été soumise, pendant des temps considérables, à une température voisine de la température critique de l'eau.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il serait bien difficile de déterminer les phénomènes qui se produiraient dans des roches soumises à de semblables conditions de température et de pression. Mais il est permis de supposer, avec M. van Hise, qu'à ces profondeurs, la contraction de l'écorce se manifeste par un infime déplacement de particules, accompagné de dissolutions et de recristallisations, c'est-à-dire par un métamorphisme intense.

Cette manière d'envisager la cause du métamorphisme de l'Ardenne n'a, je le reconnais, pas encore été publiée et l'on ne peut faire un grief à M. Stainier de ne pas l'avoir exposée.

Mais elle est la conséquence si naturelle des nouvelles conceptions de la tectonique générale de l'Ardenne que je crois n'exprimer que le sentiment de la plupart des géologues belges en l'exposant (1).

C'est cependant dans l'étude spéciale de la tectonique des environs de Bastogne, que l'auteur croit trouver des arguments démonstratifs en faveur du métamorphisme plutonien.

L'auteur observe, en effet, que les phénomènes métamorphiques se localisent à Bastogne, dans une région

---

(1) Dans un travail sur la tectonique de l'Ardenne, actuellement à l'impression, M. Fourmarier en arrive à une conclusion analogue au sujet du métamorphisme.

Digitized by Google

faiblement ondulée, dans laquelle on chercherait vainement la trace de violents efforts dynamiques.

Il se demande pourquoi, si le métamorphisme est la conséquence de ces efforts, il n'est pas développé dans certains terrains très plissés, le Houiller, par exemple, dont l'allure mouvementée contraste avec la tranquillité stratigraphique de Bastogne. « On rencontre même, et fort fréquemment », dit-il, « des régions excessivement bouleversées où l'on ne constate absolument pas la moindre trace de métamorphisme. Je n'en veux pour preuve que les nombreux bassins houillers bouleversés au plus haut degré et où le charbon lui-même, si sensible aux moindres variations de température, montre par l'absence de modification l'absence même de ces températures élevées qu'invoquent si complaisamment les partisans du dynamométamorphisme comme conséquence des mouvements tectoniques. »

Cet argument ne résiste guère à l'examen. On peut, en effet, démontrer expérimentalement, et le bon sens l'indique d'ailleurs, que, sous une charge faible, des couches soumises à une compression latérale se plient, se chiffonnent, se décollent, mais que, sous forte charge, le développement des plis est rendu impossible.

On peut également démontrer que les plissements plus ou moins compliqués dépendent non seulement des efforts de compression, mais de la nature même des couches; une série de couches minces, alternativement dures et tendres, présente toujours des plis plus nombreux et plus aigus que les couches épaisses. Et, en ce qui concerne le terrain houiller, on peut croire, en se basant sur des expériences, que c'est précisément à la houille, jouant ici le rôle de couche très tendre, qu'il doit sa structure

Digitized by Google

faillée et chiffonnée. Les plissements et les dislocations des couches dépendent donc d'un nombre considérable de facteurs, dont le plus important est la charge sous laquelle les déformations tendent à s'effectuer. Il en est de même du clivage.

Le clivage de la terre plastique, de la cire à modeler, du savon de Marseille, s'effectue très nettement si l'on force ces substances à s'écouler sous charge. Mais si cette charge est trop considérable ou si elle est trop faible, le phénomène ne se produit pas.

Cette simple expérience de laboratoire permet d'entrevoir ce qui pourrait se passer dans la nature. Car, en vertu de la loi de l'augmentation de la température avec la profondeur, c'est précisément là où la charge est la plus forte que la température du milieu est la plus élevée. Et ces conditions, dans lesquelles les couches gênées dans leurs déformations sont cependant soumises à des efforts dynamiques énormes, s'effectuant à des températures élevées, sont, comme nous l'avons vu, éminemment favorables à la cristallisation.

L'absence de plissements aigus et compliqués dans la région de Bastogne est donc, à mon avis, un argument entièrement favorable au dynamométamorphisme, contrairement à l'opinion exprimée par M. Stainier.

Un autre argument développé par M. Stainier est que la zone métamorphique de Bastogne est indépendante de l'allure tectonique générale et des accidents secondaires, failles et clivages. L'auteur établit, en effet, que l'axe de la zone métamorphique n'est pas parallèle à ce qu'il appelle l'axe de la voûte principale de l'Ardenne, et il est évident, d'après la carte, que cette divergence existe. Toutefois, si l'on considère la direction générale des

Digitized by Google

couches dans la région étudiée, on remarque qu'elle décrit une courbe à grand rayon, absolument semblable et parallèle à l'axe de la zone du métamorphisme général. De cette observation découle, au contraire, la conclusion qu'il y a une relation directe entre le métamorphisme et la tectonique générale de la région.

Que cette zone soit reportée un peu au sud de l'anticlinal de l'Ardenne, le fait peut provenir de ce que l'épaisseur des sédiments dévoniens inférieurs est plus forte au sud de cette ligne tectonique, ce qui est bien démontré par les observations.

Un autre argument encore, cité par M. Stainier en faveur de l'hypothèse plutonienne, est tiré de la localisation du métamorphisme aux environs de Bastogne.

On y observe, en effet, que les roches très métamorphiques sont distribuées sporadiquement, constituant de grandes lentilles chargées de minéraux, lentilles dispersées au sein d'une masse moins modifiée.

En citant cette observation comme entièrement favorable au métamorphisme plutonien, l'auteur semble perdre de vue les phénomènes de dissolution et de concrétion qui s'effectuent indiscutablement dans tous les sédiments, et dont l'importance a été récemment si bien mise en lumière par M. Cayeux (1).

Pour ne citer qu'un exemple, bien connu de M. Stainier, certaines sphérosidérites du terrain houiller se présentent comme de gros boulets, renfermant de nombreux fossiles, dont le test est transformé en pyrite et l'intérieur en sidérose.

---

(1) *Étude des gîtes minéraux de la France.* Structure et origine des grès du Tertiaire parisien. Paris, 1906.

Digitized by Google

Leur composition chimique est donc entièrement différente de celle des schistes qui les englobent.

Ces minéraux qu'elles contiennent sont évidemment dus à des dissolutions, des reprécipitations, des concrétionnements qui se sont effectués dans les couches. Elles forment également des amas sporadiques au sein d'une masse qui a, cependant, toujours été soustraite aux actions métamorphiques d'un foyer éruptif.

Et, si l'on suppose que le métamorphisme vienne s'exercer sur un tel terrain, que toutes les roches qui le composent soient profondément modifiées, que deviendront alors les concrétions minérales qu'il renferme?

Il est peu vraisemblable qu'elles restent immuables, quand tout se modifie et cristallise autour d'elles. Et si l'on pense que ces concrétions renferment à la fois du fer, du manganèse, de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'acide phosphorique, on trouvera aisément l'explication de la formation de divers cristaux, distribués sporadiquement dans la roche.

M. Stainier objectera l'ilménite et la biotite qu'il trouve en abondance à Bastogne; mais la présence d'un cristal d'ilménite est-elle plus extraordinaire que celle de la magnétite qui, le plus souvent, n'a rien à voir avec le métamorphisme plutonien? Le fer et le titane sont suffisamment répandus dans les roches sédimentaires (1), pour expliquer des concentrations cristallines de fer titané, et la magnésie qui existe dans toutes les roches fossilifères peut intervenir dans la formation de

---

(1) JORISSEN, *Présence de composés titaniques dans le terrain houiller de Liége.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1903, p. 902.)

Digitized by Google

certains silicates comme la biotite. Pour que la présence de l'ilménite et de la biotite à Bastogne ait quelque importance au point de vue du métamorphisme plutonien, il aurait fallu démontrer, par des analyses chimiques, que la magnésie, le titane, la potasse font défaut dans les roches dévoniennes normales, et encore, pourrait-on discuter la valeur d'un tel argument. Car on pourrait toujours objecter les variations de composition d'une même couche et les phénomènes de concrétion qui s'y effectuent.

Il est indiscutable, cependant, que certains minéraux de Bastogne se rencontrent, à l'étranger, au voisinage ou au contact des roches éruptives. M. Stainier cite, à ce sujet, des exemples intéressants.

Mais il ne s'ensuit pas que les causes de la production des cristaux soient identiques partout. Ce n'est certainement pas parce que l'intrusion d'une roche éruptive a parfois froissé les sédiments qu'elle pénétrait, que tous les plissements et les ondulations des couches sédimentaires ont une semblable origine.

Enfin, un argument nouveau et très intéressant, développé par M. Stainier, est la présence incontestable de failles normales ou d'effondrement, dans la région de Bastogne.

Les observations récentes ont bien démontré, en effet, les relations intimes existant entre les failles normales et les phénomènes volcaniques. Cependant, si ces relations sont incontestables, la présence de telles fractures ne démontre pas le voisinage immédiat d'une roche éruptive.

D'autre part, les failles figurées par M. Stainier sont toutes de petits accidents, dont la cause pourrait bien

Digitized by Google

être des dissolutions locales, ayant provoqué des tassements, et l'une de ces failles (fig. 11) me paraît appartenir plutôt au type des failles de compression tangentielle, puisque le retroussement des couches situées au Nord est analogue à celui qu'on observe dans les failles de refoulement.

Il ne faut, non plus, pas perdre de vue, dans l'hypothèse que nous avons développée, que, si l'augmentation de la température avec la profondeur est un des faits géologiques les mieux établis, cette augmentation varie toutefois; elle est plus ou moins rapide, suivant les régions du globe, suivant la nature physique et chimique des couches, suivant qu'elles sont horizontales ou redressées.

De nombreuses observations permettent aujourd'hui de conclure que, si l'on suppose, sous la surface du sol, un plan horizontal, tous les points de ce plan sont loin d'être tous à la même température. Et cette notion de l'augmentation de la température en profondeur, et ses irrégularités, ne doit jamais être oubliée, soit qu'il s'agisse d'expliquer la transformation des végétaux en anthracite, la variation de teneur en gaz d'une même couche de houille, aussi bien que la localisation du métamorphisme.

Je termine ce rapport, dans lequel j'ai tenu à résumer fidèlement la pensée de l'auteur et à mettre surtout en relief les grandes lignes du débat. Disciple de Dumont, imprégné d'admiration pour ses œuvres géniales, j'aurais accepté avec satisfaction, sinon une démonstration capitale pour son enseignement, tout au moins la confirmation d'un sentiment accidentellement exprimé par lui

Digitized by Google

dans quelques phrases d'un long mémoire. Mais les arguments de M. Stainier sont loin d'entrainer ma conviction. Tant qu'on n'aura pas découvert une roche éruptive traversant nos couches dévoniennes, un doute restera dans mon esprit.

Si j'ai cru, dans cette discussion, devoir apporter quelques modifications à l'idée mère de M. Gosselet, concernant l'origine du métamorphisme de l'Ardenne, je me plais cependant à reconnaître en lui le promoteur d'une saine doctrine, dont l'agonie, en dépit des prédictions faites, se fera bien probablement attendre longtemps.

Toutefois, les objections que je présente ne diminuent guère le mérite du travail de M. Stainier. L'importance même de son mémoire légitime le développement inusité que j'ai cru devoir donner à ce rapport. Nous avons vu qu'à l'énigme géologique du métamorphisme de l'Ardenne, s'en rattachent d'autres qui s'adressent directement aux pétrographes, aux chimistes et aux physiciens.

Le problème présente donc trop d'inconnues pour espérer qu'un savant, travaillant nécessairement dans une seule direction, puisse y trouver autre chose qu'une solution provisoire.

Je propose bien volontiers l'insertion du mémoire de M. Stainier, ainsi que la publication des cartes et des coupes qui l'accompagnent, dans les *Mémoires* de l'Académie. »

—

Digitized by Google

Rapport de M. C. Malaise, deuxième commissaire.

« Le métamorphisme de l'Ardenne et des environs de Bastogne fut d'abord bien étudié, pour l'époque, par A. Dumont; puis par M. J. Gosselet, qui fit à son sujet un travail remarquable, et c'est à celui-ci que l'on doit ce qu'en a dit A. Renard.

M. X. Stainier a de nouveau repris ces études. Il nous a fourni un mémoire très documenté, avec de nombreuses observations, travail qui sera consulté avec intérêt par tous ceux qui s'occuperont du métamorphisme et de la région des environs de Bastogne.

Ce mémoire m'a d'autant plus intéressé que j'ai parcouru la région soit seul, soit avec M. Gosselet, et que j'y ai fait quelques excursions avec M. Stainier.

Notre jeune confrère M. M. Lohest a fait une bonne analyse du travail et une intéressante dissertation « sur les causes probables du métamorphisme en Ardenne ».

J'opine qu'il ferait chose utile en publiant cette seconde partie, comme notice spéciale.

Après avoir réfléchi sur les opinions émises par les divers savants qui ont étudié l'Ardenne métamorphique : A. Dumont, J. Gosselet, A. Renard, X. Stainier, et les arguments donnés dans le rapport de M. M. Lohest, c'est à se demander si les deux actions, le plutonisme et le géodynamisme, n'auraient pas agi simultanément :

La roche plutonienne sous-jacente (granite ?) a pu produire le métamorphisme général et donner lieu à des soulèvements, à des fissures avec formation d'apophyses, occasionnant des effets mécaniques qui seraient la cause du métamorphisme sporadique.

La région affectée, en Ardenne, par le métamorphisme

Digitized by Google

général et par le métamorphisme régional est limitée par lignes ellipsoïdales, la première englobant la seconde.

A la suite d'une longue discussion que j'avais eue jadis avec A. Renard, au sujet des roches métamorphiques de la région Bastogne-Remagne, j'avais émis l'idée que si l'on devait rencontrer du granite ou une autre roche cristalline, ce serait aux environs de ces deux localités.

A. Renard me conseilla de déposer, à ce sujet, un pli cacheté à l'Académie : c'est ce que je fis à la séance du 5 mai 1885. Ce pli a été retiré, le 4 février 1888, sans avoir été ouvert.

J'ai également l'honneur de proposer l'insertion du travail de M. X. Stainier, et des planches, coupes et carte qui l'accompagnent, dans les *Mémoires* in-4° de l'Académie. »

—

Rapport de M. Mourlon, troisième commissaire.

« Après les remarquables travaux d'André Dumont et de M. Gosselet sur l'Ardenne, ainsi que les belles études lithologiques, par les plaques minces au microscope, de feu MM. Renard et de la Vallée Poussin, il fallait une circonstance tout à fait exceptionnelle pour donner naissance à un travail d'aussi grande envergure que celui présenté à l'Académie par le professeur X. Stainier. Cette circonstance s'est trouvée réalisée par le fait du nouveau levé de la Carte géologique, qui a été, comme on sait, depuis plusieurs années déjà, terminé dans les délais prévus.

C'est la partie de ce levé concernant l'Ardenne et plus particulièrement la région de Bastogne qui, en obligeant

Digitized by Google

l'auteur à visiter ses moindres recoins, lui a permis d'étudier un grand nombre de gîtes métamorphiques, dont ceux qui se trouvent sur les planchettes levées par lui sont accompagnés du numéro d'ordre des notes de voyage qui figurent sur les cartes minutes au 20 000e et sur les échantillons, qui sont déposés les unes et les autres au Service géologique.

Ce sont les pièces à l'appui et types décrits, mis à la portée de tous les spécialistes, des observations d'innombrables éléments stratigraphiques, minéralogiques et cristallographiques effectuées par l'auteur. Celui-ci a fait connaître sa manière de voir sur l'origine des phénomènes métamorphiques qu'il a si bien décrits et se prononce en faveur du métamorphisme plutonique.

Le premier rapporteur, tout en reconnaissant la grande valeur des observations de M. Stainier, ne partage pas son interprétation et entre à ce sujet dans des considérations étendues, qui m'obligent également à dépasser les limites habituellement réservées aux rapporteurs.

M. Lohest combat le métamorphisme plutonique et cherche encore à soutenir le métamorphisme dynamique qui, d'après lui, opère simultanément avec un autre qu'il désigne sous le nom de métamorphisme chimique, dû à la circulation de l'eau à haute température et parfois chargée de sels solubles.

J'estime, pour ma part, que les idées exprimées par l'auteur du mémoire soumis à notre examen sont absolument justifiées. « Mais ce métamorphisme purement dynamique, écrit le premier rapporteur, dont l'impossibilité est loin d'être démontrée, n'a vraisemblablement jamais eu l'occasion de se réaliser seul. » Il est de toute évidence que d'autres facteurs entrent en jeu dans la

Digitized by Google

production du phénomène, et c'est précisément ce que M. Stainier s'est attaché à démontrer.

Je ne penserai pas avec M. Lohest que « l'impossibilité du métamorphisme purement dynamique est loin d'être démontrée »; mais je répéterai plutôt, avec MM. Justus Roth et W. Prinz, « que l'existence du métamorphisme demande non à être admise, mais à être prouvée (1) ».

L'influence primordiale de l'eau nous paraît difficilement contestable dans la production du métamorphisme.

Ce n'est pas là que réside la difficulté du problème, mais bien dans le genre de force qui a dû agir concurremment avec l'eau; est-ce la déformation mécanique ou l'influence de foyers éruptifs prochains?

Je dois reconnaître cependant que les idées présentées par M. Lohest pour combattre celles de l'auteur du mémoire dont il est ici question ne sont pas de nature à entraîner ma conviction. Ne voyons-nous pas le peu d'influence du mouvement dynamique sur les cristaux et les fossiles que les roches même les plus métamorphisées de notre pays renferment? Les cristaux brisés que contiennent ces roches ont leurs fragments à peine distants les uns des autres et il en est de même des fossiles.

C'est peut-être l'exagération des résultats fournis par les belles recherches de M. Spring qui a fait dire à un élève de M. Lohest ces deux mots : « tout s'écoule », qui paraissent résumer à eux seuls la Géologie tout entière. Les cubes de pyrite, qu'il croyait déformés,

---

(1) W. Prinz, *La déformation des matériaux de certains phyllades ardennais n'est pas attribuable au « flux » des solides.* (Bull. de la Soc. belge de géologie. Mém., 1905, p. 449.)

Digitized by Google

établissaient, pour lui (1), qu'ils avaient pu « s'écouler à la façon des liquides », phénomène lui paraissant dû à l'action de la pression.

M. W. Prinz n'a-t-il pas montré, au contraire, que les cristaux de pyrite des roches cambriennes, tout aussi bien que les grenats de Bastogne, n'étaient pas déformés par suite du métamorphisme, mais bien grâce à une entrave apportée à la libre cristallisation de ceux-ci?

M. Prinz a rendu hommage à M. Spring en rappelant que le savant expérimentateur, qu'invoque le premier commissaire, était « arrivé, dans la suite, à reconnaître que bien des roches n'avaient pas été soumises à des pressions aussi considérables que celles dont il a exposé les conséquences, de façon à la fois magistrale et attachante ».

Personne ne peut douter, quoi qu'en pense M. Lohest, que les massifs anciens de l'Ardenne présentent des noyaux mis en évidence par l'érosion d'une ancienne chaîne plissée et recouverts antérieurement par l'ensemble des dépôts dévoniens.

Nous savons tous que nous devons y voir la superposition des deux plissements calédonien et hercynien, le premier n'étant visible, dans notre pays, que grâce à l'érosion partielle du second.

D'après le rapport de M. Lohest, l'un de ses élèves les plus distingués, M. Fourmarier, aurait, au moyen de coupes, évalué la hauteur de l'Ardenne aux environs de Bastogne à 10,000 mètres au moins.

---

(1) L. de Dorlodot, *Quelques observations sur les cubes de pyrite des quartzites reviniens.* (Annales de la Soc. géol. de Belgique, t. XXXI, 1903-1904, Mém., p. 501.)

Digitized by Google

Il me paraît difficile d'admettre cette conclusion, non pas qu'elle soit de nature à m'effrayer, mais parce que la méthode employée pour la faire accueillir semble très sujette à caution.

Cornet et Briart étaient arrivés depuis longtemps à un résultat semblable par la méthode des superpositions des couches.

Dans un récent travail, présenté à la séance du 16 octobre 1906 de la Société belge de géologie. mon collaborateur du Service géologique, M. Simoens, a tenté d'évaluer la durée de formation de nos chaînes plissées, et il est arrivé à ce résultat que la période continentale comprenant la surrection et la dégradation des dites chaînes représente à peine la centième partie de la durée nécessitée par le dépôt des sédiments plissés (1). Si l'on ajoute à cela que les rides se déplacent pendant la durée de leur formation, on arrive à ce résultat qu'à mesure que ces plis se formaient, ils étaient entamés par les érosions et les abrasions. Ce serait, du reste, une véritable pétition de principe que de croire que les coupes théoriques que nous pouvons construire en prolongeant les parties visibles puissent être autre chose qu'une vue de l'esprit où il a été volontairement fait abstraction du facteur « temps ». Si nous devions user du procédé préconisé par MM. Lohest et Fourmarier pour évaluer la chaîne des Alpes, ce n'est pas 10,000 mètres que nous trouverions, mais de 20 à 25,000 mètres.

---

(1) G. Simoens, *De la notion du temps nécessaire à la constitution d'une chaîne plissée.* (Bull. de la Soc. belge de géol., t. XX, 1906, Mém., p. 171.)

Digitized by Google

Il ne paraît donc pas possible d'invoquer la « forte charge » de 10,000 mètres de couches dans la région de Bastogne pour expliquer son métamorphisme.

M. Stainier se demande, avec raison, pourquoi le métamorphisme dynamique, s'il avait pu exister, n'aurait pas transformé aussi, par exemple, le terrain houiller, plus particulièrement plissé.

Le premier rapporteur a tenu à répondre à l'objection en invoquant la « forte charge » qui aurait empêché les couches de la région de Bastogne de se chiffonner, alors qu'au contraire le terrain houiller se disloquait violemment.

Ici il devient de plus en plus difficile de suivre l'idée de M. Lohest; ce dernier ne défend-il pas contre M. Stainier le métamorphisme dynamique? Dans ce cas, quelle que soit la cause du plissement intense du Houiller, celui-ci n'en a pas moins eu lieu, ce qui aurait dû, d'après les vues de M. Lohest lui-même, produire un métamorphisme intense. Mais notre savant confrère invoque la « forte charge » pour les roches de Bastogne, alors qu'il la repousse pour les roches du Houiller.

M. Lohest ne perd-il pas de vue que s'il y a eu forte charge à Bastogne, celle-ci a dû être infiniment plus considérable dans la masse du Houiller, laquelle, se prolongeant sous une profondeur de 2,000 mètres, est recouverte et écrasée grâce à la faille du Midi et à celle dite eifelienne, par toute la charge des roches de même âge que celles de Bastogne et de celles qui ont donné naissance à l'évaluation des 10,000 mètres dont il a été question plus haut?

Nous ne pouvons pas, dans l'occurrence, admettre davantage les conclusions que tire le distingué profes-

Digitized by Google

seur liégeois d'expériences de laboratoire ayant consisté à opérer le plissement sous pression de terres plastiques, de cire, de savon de Marseille, etc. Ces substances, en raison même de leur nature visqueuse et fluidale, devraient être écartées des laboratoires, tout au moins lorsqu'il s'agit d'expliquer la structure de nos régions, attendu que les roches les plus déformées et les plus contournées qu'offre notre pays, telles que le coticule, n'ont jamais, comme M. Prinz l'a démontré récemment, présenté le caractère des structures fluidales.

Les considérations qui précèdent auront suffi, je l'espère, pour montrer non seulement l'importance des observations de l'auteur du mémoire, mais même le bien fondé de ses interprétations.

Je suis donc d'avis que le travail de M. X. Stainier mérite au plus haut point l'approbation de l'Académie et qu'avec les cartes et coupes qui l'accompagnent, il figurera avec honneur dans un de ses recueils.

Je demande, en outre, que des remerciements soient adressés à l'auteur. »

La Classe décide que des remerciements seront adressés à M. Stainier et que son travail sera imprimé dans la collection des *Mémoires* in-4°.

—

Sur une transformation arguésienne dans l'espace;
par L. Godeaux.

Rapport de M. Neuberg, commissaire.

« Cette note se rattache étroitement à d'autres du même auteur et à un mémoire de Saltel, publié par l'Académie.

Digitized by Google

M. Godeaux, considérant deux quadriques Q, Q′ et deux droites d, d', étudie les couples de points M, M′ tels que la droite MM′ s'appuie sur d et d', et rencontre Q et Q′ en deux couples de points formant avec le couple MM′ une involution. Lorsque le point M parcourt un plan π, le point M′ parcourt une surface S_5 du cinquième ordre qui jouit de propriétés remarquables.

Tout plan mené par d ou d' rencontre S_5 suivant une cubique ayant un point double sur d' ou d et quatre points sur la quartique gauche Σ suivant laquelle se coupent les quadriques Q et Q′. Les huit bisécantes de Σ qui s'appuient sur d et d' appartiennent à S_5; tout plan mené par l'une d'elles et par d ou par d' rencontre S_5 suivant une conique. Si le plan π coupe d, d' et Σ respectivement en D, D′, A_1, A_2, A_3, A_4, chacun des plans dD′, d'D rencontre S_5 suivant la droite DD′ et une conique; de même l'intersection de chacun des plans dA_i ou $d'A_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$) avec S_5 se compose d'une droite et d'une conique.

Pour terminer, l'auteur cherche, au moyen de ce qui précède, la classe de l'enveloppe des plans contenant les cubiques planes ayant un point double sur une droite donnée d, quatre points simples sur une quartique gauche donnée et trois autres points simples sur une cubique gauche fixe; l'enveloppe est de la douzième classe.

Cette analyse montre que la note de M. Godeaux présente une originalité suffisante pour figurer au *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

—

Digitized by Google

Sur la chloruration de l'alcool bifluoré; par F. Swarts.

Rapport de M. W. Spring.

« Poursuivant ses intéressants travaux sur les dérivés carbonés du fluor, M. Swarts s'est proposé de comparer l'action exercée par le chlore sur l'alcool bifluoré avec celle que donne cet halogène avec l'alcool ordinaire. On sait, depuis Liebig, que cette dernière réaction conduit au *chloral*, corps d'une haute importance à tous égards; on pouvait s'attendre, de même, à la formation d'un *chloral fluoré* dans la réaction nouvelle. L'expérience n'a pas confirmé cette prévision, mais elle a démontré la formation du *chlorure de l'acide difluoracétique* comme produit essentiel de la réaction. Il paraît donc résulter de ce fait que si le chlore ne peut se substituer à l'hydrogène du groupe aldéhydique (- COH), lorsque celui-ci se trouve uni à un chaînon *carboné chloré*, comme c'est le cas dans la molécule du chloral, il se substitue très facilement à cet hydrogène lorsque le chaînon carboné est *fluo-chloré*. Il est donc prouvé, une fois de plus, que l'introduction du fluor dans une molécule carbonée augmente l'aptitude réactionnelle de certains atomes d'hydrogène.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion du travail de notre savant correspondant dans le *Bulletin* de la séance. »

—

Rapport de M. Louis Henry, deuxième commissaire

« Même restreinte aux alcools primaires mono-hydroxylés du groupe aliphatique, la question de l'action du chlore sur les alcools, question fort intéressante assurément, reste encore fort vaste.

Digitized by Google

Envisagée dans les corps qui en sont le résultat final, cette action se présente sous les aspects les plus variés. Il y a loin, en effet, de son apparente complication, dans le cas de l'alcool éthylique où elle a été primitivement réalisée, à sa simplicité dans le cas de l'alcool isobutylique, comme l'a montré, il y a quelques années, M. Brochet, dans un travail justement remarqué (*).

Quoi qu'il en soit, cette action chlorurante s'exerce à l'origine sur l'hydrogène directement combiné au carbone dans le composant *alcool* $H_2C = OH$; il en résulte, par un mécanisme bien connu, le composant *aldéhyde* $HC = O$, et il se forme, une fois encore, de l'acide chlorhydrique HCl.

Mais cette aldéhyde ne constitue qu'une forme passagère, éminemment transitoire. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le composant aldéhyde, réagissant avec l'alcool lui-même, totalement ou partiellement, passe à l'état d'*acétal* $HC < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, comme dans le cas de l'alcool *éthylique*, ou d'*éther chloro-aldéhydique* $HC < \begin{matrix} Cl \\ O.C_4H_9 \end{matrix}$, comme dans le cas de l'alcool *isobutylique*.

M. F. Swarts nous fait connaître une modification nouvelle sous laquelle apparaît ce composant aldéhyde, celle de *chlorure acide* $OC - Cl$. Le *chlorure d'acétyle chloro-bifluoré* $ClFl_2C - COCl$ constitue, en effet, le produit principal de l'action du chlore sur l'alcool éthylique bifluoré $HFl_2C - CH_2(OH)$. C'est certainement là un fait bien remarquable si l'on se rappelle toutes les difficultés

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. X (7), pp. 289 et suiv. (Année 1897.)

Digitized by Google

qu'a rencontrées Wurtz autrefois pour constater la formation d'un chlorure acide dans la réaction du chlore sur l'*aldéhyde acétique* $H_3C - CHO$ elle-même.

L'aldéhyde virtuellement formée se comporte, dans le cas présent, comme l'aldéhyde benzoïque dans la réaction historique de Liebig et Wöhler. Et, fait non moins intéressant, le chlorure acide qui en résulte ne réagit pas — ou peut-être pour une faible part — sur l'alcool présent.

A mon sens, la cause de cette inertie réside dans la modification que le voisinage immédiat du chaînon $HCFl_2$ a déterminé dans le composant *alcool* $H_2C - OH$. Dans son premier mémoire sur l'acool *bi-fluoré* $HFl_2C - CH_2(OH)$, M. Swarts a fait connaître, en effet, et précisé la dépression considérable que manifeste, dans son intensité, le caractère alcool dans ce produit remarquable.

Le *chlorure d'acétyle chloro-bi-fluoré* $ClFl_2C - COCl$ constitue, dans sa forme *mono-moléculaire*, selon M. Swarts, un liquide bouillant à 34°, sous la pression ordinaire. Quand je considère que le *chlorure d'acétyle* $H_3C - COCl$ bout à 51° et le *chlorure d'acétyle bi-fluoré* $HFl_2C - COCl$ à 25°, je trouve dans le nouveau chlorure décrit par M. Swarts un nouvel et bien frappant exemple de l'éminente volatilité que communique aux composés carbonés l'accumulation, en un point de leurs molécules, des radicaux négatifs, substitués à l'hydrogène.

A ce nouveau chlorure acide que rend si intéressant, en même temps que son extrême volatilité, la forme solide de *polymère* sous laquelle il se montre, selon l'auteur, se rattache évidemment, selon moi, le gaz CFl_2Cl_2 dont M. Swarts a constaté la formation parmi les produits de

Digitized by Google

l'action du chlore sur l'alcool bi-fluoré. Ce corps résulte, à n'en pas douter, de la réaction du chlore sur le chlorure d'acétyle chloro-bifluoré

$$ClFl_2C - COCl + Cl_2 = Cl_2Fl_2C + COCl_2.$$

Il suffira, pour le démontrer, de rappeler qu'il y a longtemps déjà, il a été constaté que sous l'action du chlore au soleil, le *chloral anhydre* se scinde en tétrachlorure de carbone et gaz phosgène avec dégagement de gaz acide chlorhydrique (*)

$$Cl_3C - CHO + 2Cl_2 = Cl_4C + COCl_2 + HCl.$$

Le chlore est aussi un agent de désagrégation des noyaux polycarbonés alors que l'hydrogène y est rare ou totalement absent. Les exemples de ce fait sont d'autant plus intéressants qu'ils sont non moins nombreux. Celui-ci ne pouvait pas être passé sous silence.

On le voit, le mémoire de M. Swarts touche directement à deux questions générales qui font depuis longtemps l'objet de mes études de chimie expérimentale : la *solidarité fonctionnelle* et la *volatilité* dans les composés carbonés. A ce double titre, il était bien fait pour m'intéresser et il m'a vivement intéressé. Il m'est agréable de le dire.

Je propose aussi et bien volontiers l'insertion du mémoire de notre savant et laborieux correspondant dans le *Bulletin*. » — Adopté.

(*) H. Gautier, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLV, p. 87 (année 1886).

—

Digitized by Google

Observations sur le sélénium;
par MM. Oechsner de Coninck et Raynaud.

Rapport de M. W. Spring.

« Les auteurs ont constaté que le sélénium formé par réduction de l'acide sélénieux se compose de deux variétés, l'une cristallisant sous l'influence des radiations solaires et l'autre demeurant amorphe.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Observations au sujet de certains éthers acétiques;
par Louis Henry, membre de l'Académie.

J'ai été amené à m'occuper incidemment d'*éthers acétiques* à un double point de vue :

a) d'abord à celui de leur *volatilité* par rapport à celle des alcools correspondants;

b) ensuite à celui de la *caractéristique* différentielle qu'ils établissent, par leur formation et leurs propriétés, entre les alcools isomères de divers genres.

A. — Éthers d'alcools tertiaires.

La transformation des alcools tertiaires en leurs éthers acétiques est restée, jusque dans ces derniers temps, une opération relativement malaisée. On sait que le chlorure

Digitized by Google

d'acétyle, à l'inverse des autres alcools, les transforme en leurs éthers chlorhydriques, et l'anhydride acétique, en grande partie, en leurs hydrocarbures en les déshydratant. Il ne restait guère, pour obtenir ces acétates, que l'action des éthers haloïdes, des iodures surtout, sur l'acétate d'argent, et encore, dans ce cas, il se forme une notable quantité d'hydrocarbure.

On pourrait s'attendre à un meilleur résultat de la réaction du chlorure d'acétyle sur les dérivés *sodés* de ces alcools, mais on sait combien est difficile la réaction du sodium sur les alcools tertiaires. M. Delacre a employé vainement cette méthode, dans ces derniers temps, pour obtenir l'*acétate du diméthyl-isopropyl-carbinol* $(H_3C)_2 . \underset{\underset{O . Ac}{|}}{C} — CH(CH_3)_2$ (*). Une méthode qui,

---

(*) *Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), pp. 281-287 (année 1906).

Voici comment s'exprime M. Delacre :

« J'ai additionné de sodium, en quantité théorique, l'alcool pur » étendu de quatre volumes d'éther anhydre. Après avoir chauffé à » reflux pendant plusieurs heures, j'ai ajouté goutte à goutte la pro- » portion théorique de chlorure d'acétyle. En lavant à l'eau, et » séchant à $CaCl_2$, on retire par rectification :

60° - 95°	1 gramme.
95° - 118°	1 —
118° - 122°	9 grammes.
122° - 125°	10 —
125° - 133°	10 —

» Il se forme donc *probablement* un acétate, mais encore mélangé

Digitized by Google

au fond, se rattache à celle-ci, c'est celle qu'a fait connaître récemment un chimiste allemand, M. Houben (*) : la réaction du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur les dérivés halo-magnésiens des alcools, et notamment des alcools tertiaires

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OMgX + \begin{matrix} Cl\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ (CH_3-CO)_2O \end{matrix} = -\overset{|}{\underset{|}{C}}-O\,.\,CO\,.\,CH_3 + Cl\,.\,Mg\,.\,X$$

$$\text{ou} \quad CH_3\,.\,CO\,.\,O\,.\,Mg\,.\,X.$$

Ces dérivés halo-magnésiens des alcools s'obtiennent aisément par la réaction des composés alkyl-halo-magnésiens sur les alcools déjà formés

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH) + CH_3\,.\,Mg\,.\,Br = -\overset{|}{\underset{|}{C}}\,.\,O\,.\,Mg\,.\,Br + CH_4$$

ou, d'une manière plus expéditive, par la réaction des composés alkyl-halo-magnésiens sur les composés, aldé-

---

» d'alcool; la séparation convenable par rectification semble devoir » être impossible.

. . . . . .

» Dans une autre opération avec le sodium et le chlorure d'acétyle, » nous avons obtenu (pour 100 grammes d'alcool) :

110° - 122°	18 grammes.	
122° - 126°	24	—
126° - 130°	13	—
130° - 140°	17	—
Résidu	15	— »

On verra plus loin que l'acétate, cherché vainement comme tel dans ces opérations par un habile expérimentateur, bout à 143° sous la pression ordinaire. L. H.

(*) *Berichte*, etc., t. XXXIX, p. 1736 (année 1906).

Digitized by Google

hydes, acétones, acides ou éthers d'acides, d'où dérivent les alcools eux-mêmes.

Cette réaction a été mise à profit avec succès pour obtenir quelques acétates d'alcools tertiaires, encore inconnus ou peu connus jusqu'ici.

1° *Acétate de diméthyl-isopropyl-carbinol*

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{O\,.\,CO\,.\,CH_3}{|}}{C} - CH < \begin{matrix} CH_3. \\ CH_3 \end{matrix}$$

20 grammes d'alcool, ou $^2/_{10}$ de molécule, ont été consacrés à cette opération. On les a ajoutés par portions successives, dissous dans l'éther, à la solution éthérée du méthyl-bromure de magnésium provenant de $^2/_{10}$ d'atome de ce métal. L'échauffement est faible et il se produit une effervescence de CH_4. L'addition de l'anhydride acétique, en solution éthérée, à ce liquide y détermine l'apparition de flocons blancs, qui sont incontestablement du bromo-acétate de magnésium $Br\,.\,Mg(C_2H_3O_2)$. Le liquide éthéré est porté à l'ébullition et il faut refroidir.

Après l'expulsion de l'éther, la masse restante a été versée dans de l'eau. La couche éthérée surnageante a été mise en contact avec une bouillie de $CaCO_3$ précipité pour enlever au besoin tout acide acétique. Desséché sur $CaCl_2$, le liquide a passé à une première distillation presque entièrement de 135° à 145°. Par une rectification subséquente, on obtient un produit pur bouillant à 142°-143°, sous la pression de 765 millimètres.

La densité de ce liquide est 0.9226 à 20°, et son indice de réfraction, dans l'appareil de Pulfrich, 1.41831, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 39.31. La théorie correspond à 40.63.

Digitized by Google

Distillé sur de la potasse caustique pulvérulente, cet acétate a régénéré l'alcool primitif $(H_3C)_2 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH(CH_3)_2$ éb. 117°-118°.

Avec l'acide HCl aq fumant, dès la température ordinaire, il se transforme rapidement en éther chlorhydrique correspondant $(H_3C)_2 . \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - CH(CH_3)_2$, qui constitue une couche liquide surnageante, très mobile, éb. 111°-113°.

Cet *acétate,* qui n'est pas mentionné dans le grand traité de Beilstein (troisième édition, tome I), ni dans son supplément, a cependant déjà été fait. J. Kondakow l'a obtenu en 1893, par une réaction fort intéressante, en fixant l'acide acétique $H - O . CO . CH_3$ sur le tétra-méthyl-éthylène $(H_3C)_2C = C(CH_3)_2$, en présence de $Zn\ Cl_2$ solide (*). Il lui assigne 143° comme point d'ébullition, sous la pression de 757 millimètres.

Suivant le même auteur, cet acétate se forme également, et à la suite du même mécanisme, dans la réaction du zinc sur le tétra-méthyl-éthylène en présence de l'acide acétique (**).

Par la réaction de l'*iodure* de son alcool pinacolique sur l'acétate d'argent (***), Friedel avait obtenu autrefois, en même temps qu'un hydrocarbure en C_6, un acétate bouillant à 143°. Si l'on tient compte de la facile isomérisation des éthers haloïdes $(CH_3)_3 - C . CHX - CH_3$ de l'alcool pinacolique secondaire en ceux de l'alcool tertiaire $(CH_3)_2 . CX - CH . (CH_3)_2$, on est autorisé à

(*) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XLVIII, p. 485.
(**) *Id.*, t. LIV, p. 432 (année 1896).
(***) *Comptes rendus,* t. LXXVI, p. 229, année 1873.

Digitized by Google

regarder l'*acétate* pinacolique de Friedel comme identique à celui que je viens de faire connaître, celui du diméthyl-isopropyl-carbinol. Je regrette de n'avoir pas eu à ma disposition de l'alcool pinacolique secondaire pour constater expérimentalement l'exactitude de cette assimilation.

2° *Acétate du diméthyl-propyl-carbinol normal*

$$(H_3C)_2 . \underset{\underset{O . (CO . CH_3)}{|}}{C} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3.$$

Celui-ci a été obtenu en un seul coup, par la réaction de l'anhydride acétique sur le produit direct de la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'*acétone méthyl-propylique normale,* $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$. $^2/_{10}$ de molécule de celle-ci ont été consacrés à cette synthèse. L'addition de l'anhydride acétique à la solution éthérée du composé magnésien $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O . Mg . Br}{|}}{C} . (CH_3)_2$ ne détermine qu'un faible échauffement. Il se fait un dépôt blanc qui constitue à la fin une masse grenue assez volumineuse. Après l'expulsion de l'éther, la distillation a été continuée sans addition d'eau. Le thermomètre monte directement à 135° et tout a passé avant 145°. Redistillé, le produit a passé en presque totalité à 142°-143°, sous la pression de 752 millimètres.

Ce produit est en tous points analogue au précédent. C'est un liquide incolore, fort odorant, insoluble dans l'eau. Sa densité à 20° est égale à 0.9114 et son indice de réfraction à 1.41433; ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 39.48, alors que le calcul demande 40.63. Distillé sur de la potasse caustique

Digitized by Google

pulvérulente, cet acétate régénère son alcool $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} . (CH_3)_2$, éb. 122°-123°.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique, HCl aq, HBr aq, fumants, le transforment rapidement et à froid déjà en leurs éthers haloïdes qui surnagent la solution aqueuse.

Le dosage de l'acide acétique dans cet éther, par une solution titrée de potasse caustique, a conduit à 147.7 comme poids moléculaire, alors que la théorie correspond à 144.

On voit que ces deux *acétates* isomères, l'un renfermant le radical *propyle normal* $- CH_2 - CH_2 - CH_3$, l'autre le radical *isopropyle* $\left.\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\right\rangle CH$, ont sensiblement le même point d'ébullition. Le fait peut paraître étrange, au premier abord, quand on se rappelle la différence de volatilité que l'on constate entre les dérivés *propyliques* et *isopropyliques*. Il n'est cependant pas sans exemple et, à cette occasion, je signalerai à l'étage C_8 — les acétates en question renferment aussi 8 atomes de carbone — l'existence de deux alcools tertiaires, propylique et isopropylique, ayant sensiblement aussi le même point d'ébullition.

$$(H_3C - CH_2)_2 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH_2 - CH_2 - CH_3 \qquad \text{Éb. } 160°5.$$

$$(H_3C - CH_2)_2 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \text{Éb. } 159°5 - 161°.$$

Au reste, la différence de volatilité entre les composés, propyliques et isopropyliques, n'est notable que dans ces composés proprement dits.

Digitized by Google

3° *Acétate du tri-méthyl-carbinol* $(H_3C)_3 . C - O(CO - CH_3)$.

Voici comment j'ai été amené à faire refaire cet acétate :

Cet acétate a été sommairement décrit par Bütlerow, dans son grand mémoire sur l'alcool butylique tertiaire, en 1867 (*). Il lui assigne 96° comme point d'ébullition sous la pression ordinaire. Il l'obtenait par la réaction de l'iodure $(H_3C)_3 - C - I$ sur l'acétate d'argent en présence de l'acide acétique.

Plus tard, ce même éther a été refait par J. Kondakow à l'aide de l'intéressante réaction trouvée par lui, l'addition de l'acide acétique à l'isobutylène $(H_3C)_2 . C = CH_2$, en présence du chlorure de zinc solide (**). Il est indiqué dans ce travail comme bouillant à 51°. Le même chiffre est aussi indiqué dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*.

Dans le *Jahresbericht, etc.*, pour 1893, ce chiffre, 51°, est donné comme point de fusion.

Ce sont là évidemment des erreurs matérielles, mais elles ne sont pas corrigées.

Je tenais, en outre, à compléter en quelques points le signalement physique de cet intéressant dérivé.

Cet acétate a été obtenu par la réaction de l'anhydride acétique sur le composé oxy-bromo-magnésien $(CH_3)_3 . C(OMg . Br)$ résultant de la réaction du méthylbromure de magnésium $CH_3 . Mg . Br$ sur l'alcool pseudobutylique dans l'éther.

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLIV, p. 7.

(**) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XLVIII, p. 484, année 1893.

Digitized by Google

C'est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 95° sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité à 20° est 0.8958 et son indice de réfraction 1.39469, ce qui répond, comme pouvoir réfringent moléculaire, à 31.00, alors que, selon la théorie, ce devrait être 31.426.

Cet éther se comporte vis-à-vis des alcalis, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, comme ceux dont je me suis précédemment occupé.

4° *Acétate du penta-méthyl-éthanol*

$$(H_3C)_3 - C . \underset{\underset{O . (CO - CH_3)}{|}}{C} - (CH_3)_2.$$

Le penta-méthyl-éthanol, comme tel, existant à l'état d'hydrate dans sa forme ordinaire, on en a déterminé la formation au moment de faire réagir sur lui l'anhydride acétique.

Deux opérations de ce genre ont été faites, qui ont donné des résultats définitifs fort différents, comme on va le voir.

Dans la première, on a fait réagir cet anhydride sur la combinaison oxy-bromo-magnésienne de cet alcool tertiaire provenant de 20 grammes, soit $^2/_{10}$ de molécule, de pinacoline et du méthyl-bromure de magnésium en quantité correspondante.

De l'eau ayant été ajoutée à la masse liquide, la réaction étant terminée, la couche éthérée surnageante a été desséchée à l'aide du chlorure de calcium. Après l'expulsion de l'éther, le thermomètre monte vite et tout passe entre 145° et 152°. Redistillée, toute la masse a passé avant 140°. L'eau en dissout une partie; la couche sur-

Digitized by Google

nageante, après dessiccation à l'aide de $CaCl_2$, a distillé pour la plus grande partie avant 100°. Il est resté comme résidu un peu de penta-méthyl-éthanol.

On voit ainsi que, dans ces conditions, cet acétate $(CH_3)_3 . C . \underset{\underset{O . (CO . CH_3)}{|}}{C} - (CH_3)_2$ n'a pas distillé comme tel, sous la pression ordinaire; il s'est dédoublé en acide acétique et en cet hydrocarbure $C_7 H_4$, le *méthyl-pseudo-butyl-éthylène* $1 - 1\ (CH)_3 . C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2$, que Bütlerow a déjà obtenu autrefois (*) par la réaction de la potasse caustique alcoolique sur l'iodure $(CH_3)_3 - C - \underset{\underset{I}{|}}{C}(CH_3)_2$.

La réaction que je viens d'indiquer est une méthode plus commode pour l'obtenir.

Ce *méthyl-pseudo-butyl-éthylène* constitue un beau liquide, faiblement odorant et bouillant à 78°-80° sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité à 20° est 0.7188, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 33.00, alors que la formule correspond à 33.828.

Entre cet hydrocarbure et le méthyl-isopropyl-éthylène

$$\left.\begin{array}{lll} (CH_3)_3 - C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 & \text{Éb.} & 78°\text{-}80° \\ (CH_3)_2CH - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 & \text{Éb.} & 56°\text{-}58°\ (**) \end{array}\right\} 20°$$

(*) *Liebig's Annalen der Chemie,* t. CLXXVII, p. 176 (année 1875).

(**) Qui se forme, à côté du tétra-méthyl-éthylène, dans la déshydratation du di-méthyl-isopropyl-carbinol.

Digitized by Google

il y a les mêmes relations de composition et à peu près de volatilité qu'entre divers composés *pseudo-butyliques* et *isopropyliques*.

$(CH_3)_3 . C - CO - CH_3$	Éb.	106°	13°
$(CH_3)_2CH - CO - CH_3$	—	93°	
$(CH_3)_3C - OC_2H_5$	Éb.	70°	16°
$(CH_3)_2CH - OC_2H_5$	—	54°	

Une *seconde* opération a été faite pour obtenir et isoler en réalité l'acétate de l'alcool de Bütlerow.

10 grammes de pinacoline — soit $^1/_{10}$ de molécule — ont été mis en réaction avec le méthyl-bromure de magnésium provenant de $2^{gr}5$ de magnésium, dans l'éther. On y ajoute, goutte à goutte, 12 grammes d'anhydride acétique en solution éthérée. Il se forme un précipité blanc, sans doute de $C_2H_3O_2 . Mg . Br$.

L'opération a été continuée comme d'ordinaire : addition d'eau, d'abord; séparation de la couche éthérée surnageante et dessiccation de celle-ci par des fragments de K_2CO_3 fondu, tout à la fois, pour enlever l'eau et l'acide acétique qui pourrait s'être formé et se trouver dans ce liquide. Après l'expulsion de l'éther, la distillation du produit restant a été continuée sous pression raréfiée. L'acétate formé passe presque en totalité à 96°-97° sous une pression de 80 millimètres. On a obtenu ainsi 13 grammes d'acétate au lieu de $15^{gr}8$, qui constituent le rendement théorique.

L'*acétate du penta-méthyl-éthanol* $(H_3C)_3 - C - \underset{\underset{O . Ac}{|}}{C} - (CH_3)_2$, constitue un beau liquide, d'une limpidité parfaite,

Digitized by Google

mobile, d'une faible odeur camphrée, d'une saveur amère et piquante.

Sa densité à 20° est égale à 0.8906. Son indice de réfraction étant 1.42611, on en déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 45.43; le calcul correspond à 45.235.

Refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il se congèle à — 55° en une masse solide, dure, constituée de petits cristaux. Son point de fusion est à — 51°.

Cet acétate qu'une première distillation, sous pression réduite, avait amené à l'état de pureté, a été soumis à une nouvelle distillation sous la pression ordinaire. Il a passé, cette fois-ci, sans décomposition bien appréciable, à 158°-160°, sous une pression de 766 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. On verra plus loin que cette température d'ébullition est d'accord avec les prévisions fondées sur l'analogie et les relations de composition de ce corps avec certains de ses congénères.

Cet acétate est insoluble dans l'eau qu'il surnage, mais il est soluble dans tous les autres dissolvants ordinaires, l'alcool, l'éther, la pétroléine, la benzine, le chloroforme, etc.

Il est extrêmement sensible à l'action des hydracides halogènes, soit gazeux, soit en solution aqueuse concentrée. L'acide acétique en est chassé, à froid déjà, avec formation de l'éther haloïde correspondant à $(H_3C)_3 - C - \underset{\underset{X}{|}}{C} - (CH_3)_2$. Il est à remarquer que ces éthers haloïdes sont des corps solides, d'un point de fusion fort élevé.

Digitized by Google

Cette circonstance communique à la réaction qui leur donne naissance un intérêt tout particulier.

L'acide HCl aq fumant ordinaire le transforme presque instantanément en son chlorure $(H_3C)_3 - C - C - (CH_3)_2$, solide blanc, fus. 130°.
Cl

La réaction de l'acide bromhydrique HBr aq fumant est plus rapide encore. Ces expériences, du genre le plus démonstratif, sont des plus instructives. Ce sont de véritables précipitations qui rappellent parfaitement celles des chlorures et bromures alcalins, NaX et KX, par la réaction des hydracides halogénés sur des solutions concentrées des alcalis ou de leurs acétates.

En revanche, l'acétate du penta-méthyl-éthanol oppose, contrairement aux prévisions, une grande force de résistance à l'action décomposante de l'eau, même à chaud, et des alcalis caustiques.

Après une heure d'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique, cet acétate n'avait subi qu'une saponification insignifiante.

Pour en déterminer l'acide acétique, il a fallu le chauffer avec de la potasse caustique pulvérisée. La masse ayant été dissoute, après refroidissement dans l'eau, l'acide acétique en a été chassé par l'acide sulfurique, et dans le liquide distillé, on a déterminé, par titration, la quantité d'acide acétique obtenu. On a ainsi trouvé que cet éther correspond à 37.84 °/₀ d'acide acétique libre, alors que la formule en demande 37.96. Les chiffres obtenus dans cette opération correspondent, d'autre part, à 156.6 comme poids moléculaire, alors que le poids moléculaire réel est de 158.

Les propriétés du *penta-méthyl-éthanol*, jointes à celles

Digitized by Google

de son acétate et celles de ses éthers haloïdes sur lesquelles j'ai déjà attiré l'attention (*), me font croire que ce remarquable *alcool tertiaire* peut servir fort avantageusement de lien naturel entre la chimie minérale et la chimie organique; tout, jusqu'à son hydratation facile qui le transforme en un solide cristallin, le rapproche des alcalis caustiques proprement dits.

B. — Éthers acétiques de divers genres.

J'ai préconisé l'acide chlorhydrique et le chlorure d'acétyle comme des agents propres à différencier les alcools aliphatiques mono-hydroxylés de divers genres.

La manière d'agir des éthers acétiques de divers genres vis-à-vis de l'acide chlorhydrique n'est pas moins caractéristique.

Susceptibles de se former par l'action du chlorure d'acétyle sur les *alcools primaires* et les *alcools secondaires*, à côté d'un dégagement de gaz HCl, les acétates des alcools primaires et des alcools secondaires manifestent une grande force de résistance à l'action de l'acide chlorhydrique. Je ne prétends pas qu'ils y soient *absolument réfractaires*, mais ce qu'il me suffit de constater, c'est qu'ils résistent à son action dans les conditions où les acétates tertiaires en sont rapidement et vivement attaqués.

Il y a longtemps déjà que J. Kondakow a fait voir que l'acétate de di-méthyl-éthyl-carbinol $(H_3C)_2 - \underset{\underset{O(.CO-CH_3)}{|}}{C} - CH_2 - CH_3$ est, dès la température ordinaire, transformé, *par l'acide*

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, pp. 274 et suiv.

Digitized by Google

HCl *gazeux*, en son éther chlorhydrique $(H_3C)_2 . \underset{\underset{Cl}{|}}{C} - CH_2 - CH_3$ et en acide acétique.

L'emploi de l'acide chlorhydrique fumant, ordinaire, est plus aisé et conduit aux mêmes résultats différentiels. Les acétates tertiaires en sont décomposés, dès la température ordinaire, avec mise en liberté d'acide acétique et formation d'un éther chlorhydrique qui constitue une couche liquide surnageante.

Il n'en est pas de même des acétates des alcools primaires et secondaires que l'acide HCl aq concentré n'attaque pas ou n'attaque guère, à froid, même à la suite d'un contact prolongé.

Parmi tous les acétates tertiaires, celui-là dont la décomposition par l'acide chlorhydrique est la plus intéressante est certainement l'*acétate du penta-méthyl-éthanol*. Je l'ai fait connaître plus haut, ainsi que celle que détermine l'acide bromhydrique. Ce sont là de curieuses et instructives expériences de leçon, susceptibles d'être vues de loin, puisque les produits qui en sont le résultat sont *solides*, leurs générateurs étant des liquides.

C. — Volatilité comparée des alcools aliphatiques monoatomiques de divers genres et de leurs acétates.

Comme l'eau par sa formule H - OH, les formules des alcools aliphatiques monoatomiques C_nH_x - OH ne les représentent *moléculairement* que pour l'état *gazeux* ou de désagrégation physique totale. Dans leur état naturel, liquides en général, ou parfois solides, ces corps sont *poly-moléculaires;* ce sont des corps *polymérisés* ou, comme l'on dit à présent, *associés*.

Digitized by Google

Quoique l'on ne puisse pas assigner à leur coefficient d'association une valeur précise, on sait toutefois que ce coefficient est d'autant plus élevé que ces corps se rapprochent plus de l'*eau* H - OH elle-même, soit parce que le groupement - OH représente une fraction plus ou moins considérable du poids de la molécule totale, soit parce que le groupement C_nH_x, substitué à H, est plus ou moins riche en hydrogène, soit parce que le composant monocarboné alcool proprement dit, C(OH), est lui-même aussi plus ou moins riche en hydrogène.

Il suit de là :

1° Que ce *coefficient d'association* est à son maximum dans l'*alcool méthylique* H_3C - OH, qui sous ce rapport, comme sous tant d'autres, occupe une place à part dans le groupe des alcools en général;

2° Qu'il diminue à mesure que l'hydrogène du radical méthyle H_3C est remplacé d'une manière plus complète par des groupements hydrocarbonés, une, deux ou trois fois, pour constituer les alcools poly-carbonés *primaires* $H_2\underset{|}{C}$ - OH, *secondaires* $H\underset{|}{C}$ - OH et *tertiaires* - $\underset{|}{C}$ - OH (*);

(*) La transformation d'un groupement $-CH_3$ en CH_3-CH_2- ou en $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-$, n'affecte pas, ou pas sensiblement, le coefficient d'association du composant voisin alcool $H_2\underset{|}{C}-OH$; il n'en est pas de même alors que la méthylation, simple ou double, s'opère dans le composant alcool lui-même $H_2\underset{|}{C}-OH$; le coefficient d'association de l'alcool primitif en est alors notablement diminué; aussi l'influence de ces substitutions sur la volatilité est-elle fort différente dans les deux cas : l'élévation du point d'ébullition est notable dans le premier, faible, jusqu'à être insignifiante, dans le second. Voici quelques exemples précis de ce fait intéressant :

Digitized by Google

3° Qu'il diminue aussi, mais dans une mesure plus faible, à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation, pour des alcools de même genre.

On sait encore que le coefficient d'association des éthers — soit des éthers simples, soit des éthers d'acides carbonés où l'hydrogène de l'hydroxyle alcoolique - OH

1° Transformation d'un alcool *primaire* en *secondaire* et en *tertiaire :*

$H_3C - CH_2(OH)$	Éb. 78°	+ 19°
$H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$	— 97°	
$H_3C - CH_2(OH)$	Éb. 78°	+ 5°
$H_3C - CH(OH) - CH_3$	— 83°	
$H_3C - CH_2(OH)$	Éb. 78°	+ 30°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	— 108°	
$H_3C - CH_2(OH)$	Éb. 78°	+ 5°
$H_3C - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	— 83°	

2° Transformation d'un alcool *secondaire* en *tertiaire :*

$H_3C - CH(OH) - CH_3$	Éb. 83°	+ 16°
$H_3C - CH_2 - CH(OH) - CH_3$	— 99°	
$H_3C - CH(OH) - CH_3$	Éb. 83°	± 0°
$H_3C - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	— 83°	

Des faits du même genre se constatent pour les alcools primaires des étages supérieurs. Il serait superflu de multiplier ces exemples.

Digitized by Google

est remplacé par des radicaux d'alcools tels que CH_3, C_2H_5, etc., ou des radicaux d'acides tels que CH_3 - CO -, etc. — est inférieur au coefficient d'association des alcools correspondants; envisagée au point de vue moléculaire, l'éthérification constitue une désagrégation, une simplification moléculaire. L'effort de chaleur nécessaire pour déterminer une désagrégation totale, c'est-à-dire l'état gazeux et la forme mono-moléculaire, doit être, de ce chef, moindre pour ces dérivés éthérés en général que pour les alcools eux-mêmes.

D'autre part, le phénomène de l'éthérification, quelle qu'elle soit, a pour conséquence une augmentation du poids moléculaire de l'alcool qui le subit et, de ce chef, la nécessité évidente, pour amener, toutes choses égales d'ailleurs, l'état gazeux mono-moléculaire, d'un effort de chaleur plus considérable pour un éther, quel qu'il soit, que pour l'alcool correspondant.

Il y a là, comme on le voit, deux causes qui agissent en sens inverse sur la volatilité des dérivés éthérés par rapport à celle des alcools correspondants.

Il me paraît intéressant d'en constater les conséquences en ce qui concerne les éthers acétiques des alcools aliphatiques mono-atomiques.

a) **Alcool méthylique et ses dérivés de méthylation primaire, secondaire et tertiaire.**

H_3C - OH	Éb.	66°	- 9°
H_3C - OAc (*)	—	57°	

(*) Pour la facilité de la composition, le groupement CH_3 - CO, acétyle, est représenté par Ac.

Digitized by Google

$H_3C - CH_2 - OH$	Éb.	78°	− 1°
$H_3C - CH_2 - OAc$	—	77°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - OH$	Éb.	83°	+ 6°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH . OAc$	—	89°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C - OH$	Éb.	83°	+ 13°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C - OAc$	—	96°	

Dans l'alcool méthylique, la diminution du coefficient d'association, du chef de la substitution de $CH_3 - CO = 43$ à $H = 1$ de $- OH$, l'emporte sur l'augmentation du poids moléculaire à la suite de cette même substitution.

C'est l'inverse pour le tri-méthyl-carbinol.

b) Alcools isomères, de divers genres, à un même étage de carburation.

Étage C_3.

$H_3C - CH_2 - CH_2 - OH$	Éb.	97°	+ 4°
$H_3C \quad CH_2 - CH_2 - OAc$	—	101°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - OH$	Éb.	83°	+ 6°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - OAc$	—	89°	

Digitized by Google

Étage C_4.

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Éb.	116°	+ 9°
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OAc$	—	125°	
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-OH$	Éb.	108°	+ 8°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-OAc$	—	116°	
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-OH$	Éb.	83°	+ 13°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-OAc$	—	96°	

Étage C_5.

a) *Primaires.*

$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-OH$	Éb.	136°	+ 12°
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-OAc$	—	148°	
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2-OH$	Éb.	130°	+ 12°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2-OAc$	—	142°	
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CH_2-OH$	Éb.	114°	+ 12°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\quad CH_2-OAc$	—	126°	

Digitized by Google

b) *Secondaires.*

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH - OH$	Éb.	116°	+ 16°
$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH - OAc$	—	132°	
$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > CH - OH$	Éb.	118°	+ 19°
$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > CH - OAc$	—	137°	

c) *Tertiaires.*

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{\underset{OH}{\vert}}{C} - CH_2 - CH_3$	Éb.	102°	+ 23°
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{\underset{OAc}{\vert}}{C} - CH_2 - CH_3$	—	125°	

ÉTAGE C_6.

a) *Primaires.*

$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_2 - OH$	Éb.	157°	+ 12°
$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_2 - OAc$	—	169°	

b) *Secondaires.*

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CH(OH) - CH_3$	Éb.	130°	+ 17°
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CH(OAc) - CH_3$	—	147°	

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 - \\ CH_3 \end{array}\right\rangle C - CH(OH) - CH_3 \quad \text{Éb. } 121^\circ$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 - \\ CH_3 \end{array}\right\rangle C - CH(OAc) - CH_3 \quad \text{—} \quad 143^\circ \quad \Big\} + 22^\circ$$

c) *Tertiaires.*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > C(OH) - CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad \text{Éb. } 122^\circ$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > C(O.Ac) - CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad \text{—} \quad 143^\circ \quad \Big\} + 21^\circ$$

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH_2 \\ CH_3 - CH_2 \end{array} > C(OH) - CH_3 \quad \text{Éb. } 125^\circ$$

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH_2 \\ CH_3 - CH_2 \end{array} > C(OAc) - CH_3 \quad \text{—} \quad 148^\circ \quad \Big\} + 23^\circ$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CH - C(OH) < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 117^\circ$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CH - C(O.Ac) < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \quad \text{—} \quad 143^\circ \quad \Big\} + 26^\circ$$

La substitution acétique détermine une élévation dans le point d'ébullition qui va croissant de l'alcool primaire à l'alcool tertiaire.

c) **Série de carburation. Alcools de même genre.**

a) *Primaires.*

2) $H_3C - CH_2 - OH$ Éb. 78°

$- CH_2 - OAc$ — 77° $\Big\} - 1^\circ$

Digitized by Google

3)	$H_3C - CH_2 - CH_2 - OH$	Éb. 97°	+ 4°
	$- CH_2O . Ac$	— 101°	
4)	$H_3C - (CH_2)_2 - CH_2 - OH$	Éb. 116°	+ 9°
	$- CH_2 - OAc$	— 125°	
C_5)	$H_3C - (CH_2)_3 - CH_2 - OH$	Éb. 136°	+ 12°
	$- CH_2 - OAc$	— 148°	
C_6)	$H_3C - (CH_2)_4 - CH_2 - OH$	Éb. 157°	+ 12°
	$- CH_2 - OAc$	— 169°	
C_7)	$H_3C - (CH_2)_5 - CH_2 - OH$	Éb. 175°	+ 16°
	$- CH_2 - OAc$	— 191°	
C_8)	$CH_3 - (CH_2)_6 - CH_2 - OH$	Éb. 195°	+ 15°
	$- CH_2 - OAc$	— 210°	

b) *Secondaires.*

C_3)	$CH_3 - CH(OH) - CH_3$	Éb. 83°	+ 6°
	$- CH(OAc) -$	— 89°	
C_4)	$CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_3$	Éb. 99°	+ 12°
	$- CH(OAc) -$	— 111°	
C_5)	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH(OH) - CH_3$	Éb. 118°	+ 19°
	$- CH(OAc) -$	— 137°	

Digitized by Google

C_6)	$CH_3 - (CH_2)_3 - CH(OH) - CH_3$	Éb. 136°	+ 19°
	$CH(OAc) -$	— 155°	

c) *Tertiaires.*

C_4)	$CH_3 - C(OH) < {CH_3 \atop CH_3}$	Éb. 83°	+ 13°
	$- C(OAc) <$	— 96°	
C_5)	$CH_3 - CH_2 - C(OH) < {CH_3 \atop CH_3}$	Éb. 102°	+ 23°
	$- C(OAc) <$	— 125°	
C_6)	$CH_3 - (CH_2)_2 - C(OH) < {CH_3 \atop CH_3}$	Éb. 122°	+ 21°
	$- C(OAc) <$	— 143°	
C_7)	$CH_3 - (CH_2)_3 - C(OH) < {CH_3 \atop CH_3}$	Éb. 142°	20°
	$- C(OAc) <$	— 162° (*)	

On voit par ce qui se passe aux étages C_5 et C_6, que l'addition d'un groupement $- CH_2$ exerce une influence fort différente suivant la nature des alcools et des acétates qui la subissent : l'élévation dans le point d'ébullition augmente des dérivés *primaires* aux dérivés *tertiaires* dans la proportion 12°, 19° et 22°.

(*) Cet acétate sera décrit, ainsi que l'alcool dont il dérive, dans un travail spécial. L. H.

Digitized by Google

D. — Alcool éthylique $H_3C - CH_2(OH)$. Méthylation dans CH_3 et $- CH_2(OH)$.

A côté de la série de méthylation dans le composant $- CH_2(OH)$ de l'alcool éthylique lui-même, se placent les trois séries de méthylation de l'alcool éthylique, mono-, bi- ou tri-méthylé dans le groupement $- CH_3$. La comparaison de ces quatre séries d'alcools et d'acétates est, comme on va le voir, pleine d'intérêt.

1° *Alcool éthylique comme tel* $H_3C - CH_2(OH)$.

$H_3C - CH_2(OH)$	Éb. 78°	− 1°
$- CH_2(OAc)$	— 77°	
$H_3C - CH(OH) - CH_3$	Éb. 83°	+ 6°
$- CH(OAc) -$	— 89°	
$H_3C - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Éb 83°	+ 13°
$- C(OAc) <$	— 96°	

2° *Alcool éthylique mono-méthylé* $H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$.

$H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 97°	+ 4°
$- CH_2(OAc)$	— 101°	
$H_3C - CH_2 - CH(OH) - CH_3$	Éb. 99°	+ 12°
$- CH(OAc) -$	— 111°	

Digitized by Google

$H_3C - CH_2 - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Éb. 102°	+ 23°
$- C(OAc) <$	— 125°	

3° *Alcool éthylique di-méthylé* $(H_3C)_2 . CH - CH_2(OH)$.

$(H_3C)_2 - CH - CH_2(OH)$	Éb. 108°	+ 8°
$- CH_2(OAc)$	— 116°	
$(H_3C)_2 - CH - CH(OH) - CH_3$	Éb 112°	+ 13°
$- CH(OAc) -$	— 125°	
$(H_3C)_2CH - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Éb. 117°	26°
$- C(OAc) <$	— 143°	

4° *Alcool éthylique tri-méthylé* $(H_3C)_3 - C - CH_2(OH)$.

$(H_3C)_3 - CH_2(OH)$	Éb. 114°	+ 11°
$- CH_2(OAc)$	— 125°	
$(H_3C)_3 - CH(OH) - CH_3$	Éb. 121°	+ 22°
$- CH(OAc) - CH_3$	— 143°	
$(H_3C)_3 - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Éb. 131°	+ 29°
$- C(OAc) <$	— 160°	

On voit par là que la nature du groupement associé à $- CH_2(OH)$ influe — en influant sur le coefficient d'association — sur la différence de volatilité que l'on constate entre l'alcool et son acétate ; cette différence, pour un

Digitized by Google

même degré de méthylation du composant alcool $-CH_2(OH)$, est d'autant plus considérable que le fragment $-CH_3$ a lui-même subi une méthylation plus complète, d'où résulte pour lui un poids moléculaire de plus en plus élevé. A ne tenir compte que des poids moléculaires des alcools et de leurs acétates, on devrait s'attendre à des relations d'ordre inverse.

E. — Alcools et acétates d'ordre divers ramifiés.

Il existe divers alcools isomères en C_6, à noyau carboné ramifié, dont les rapports de volatilité avec leurs acétates sont intéressants à constater.

a) *Alcools secondaires et alcools tertiaires.*

$$H_3C-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \qquad \text{Éb. } 122^\circ$$

$$-\underset{\underset{OAc}{|}}{C}< \qquad -143^\circ \qquad \Big\rangle +21^\circ$$

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-\underset{\underset{OH}{|}}{C}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \qquad \text{Éb. } 117^\circ$$

$$-\underset{\underset{OAc}{|}}{C}< \qquad -143^\circ \qquad \Big\rangle +26^\circ$$

$$\left.\begin{matrix}H_3C\\H_3C\\H_3C\end{matrix}\right\rangle C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \qquad \text{Éb. } 121^\circ$$

$$-\underset{\underset{OAc}{|}}{CH}- \qquad -143^\circ \qquad \Big\rangle +22^\circ$$

Digitized by Google

Malgré la différence de volatilité, faible d'ailleurs, que l'on observe entre ces alcools eux-mêmes, leurs *acétates* ont sensiblement les mêmes points d'ébullition. C'est sans doute à leur nature alcoolique et à l'existence d'une ramure immédiatement voisine, plus ou moins complète dans leur noyau carboné C_6, que cette particularité est due.

b) *Alcool primaire.*

Il n'en est pas de même dans l'alcool *primaire* correspondant, où le composant alcool H_2C - OH et la ramure sont séparés par un chaînon intercalaire - CH_2 -

$$\left.\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C - \\ H_3C \end{array}\right\rangle C - CH_2 - CH_2(OH) \qquad \text{Éb. vers } 142^\circ\text{-}143^\circ \qquad \left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\rangle + 12^\circ\text{-}13^\circ$$

$$- CH_2(OAc) \qquad — \qquad 155^\circ$$

Cet alcool, que l'on doit à M. Delacre (*), est l'alcool propylique primaire tri-méthylé 1 . 1 . 1 ou le *tri-méthyl-propanol* 1 . 1 . 1 ... C'est le véritable homologue, immédiatement supérieur, du *tri-méthyl-éthanol* 1 . 1 . 1 de Tissier.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 - \\ CH_3 \end{array}\right\rangle C - CH_2(OH) \qquad \text{Éb. } 113^\circ\text{-}114^\circ \qquad \left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\rangle 11^\circ\text{-}12^\circ$$

$$- CH_2(OAc) \qquad — \qquad 125^\circ$$

Les relations de volatilité que l'on trouve entre ces alcools primaires à noyau carboné tri-chotomique et

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 1, pp. 7-41, 1906.

Digitized by Google

leurs acétates sont du même ordre que celles qui existent entre l'alcool normal et son acétate.

$$\left.\begin{array}{ll} CH_3-(CH_2)_4-CH_2(OH) & \text{Éb. } 157^\circ \\ \qquad\qquad\qquad -CH_2(OAc) & \text{— } 169^\circ \end{array}\right\} 12^\circ$$

L'influence du coefficient d'association se montre ici prépondérante.

Cette concordance constitue une nouvelle preuve de la constitution assignée par M. Delacre au remarquable alcool qu'il a déduit du *véritable pseudo-butyléthylène* $(CH_3)_3 - C - CH = CH_2$, éb. 42°.

J'ai été très efficacement aidé dans ces recherches par mon assistant, M. Auguste De Wael. Je tiens à le déclarer et à lui en exprimer tous mes remerciements.

—

Contribution a l'étude des minéraux; par G. Cesàro, membre de l'Académie.

Sommaire : *Diaspore* (Massachusetts) : dichroïsme; biréfringence. — *Quartz* du Simplon. — *Parisite :* dimensions du primitif; nouvelles formes. — *Phosgénite :* type spécial. — *Augite* (Vésuve) : groupement par rotation de 90° autour de l'arête *mm*. — *Célestine bacillaire :* direction d'allongement. — *Barytine* jaune : dichroïsme. — *Sphène* (Druntobel) : forme $\bar{3}75 = b^{4/5}\, d^{4/10}\, g^{4/5}$. — *Thomsonite* (Somma) : nouveau prisme dans la zone verticale. — *Anatase* (Kollergraben) : octaèdre $a^{3/8}$.

Diaspore (Massachusetts). — Cristaux remarquables par le fait que leur développement est analogue à celui du *Rubinglimmer* (*) : aplatissement suivant le clivage

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 2, 1903, p. 190, fig. 8.

Digitized by Google

facile g^1, allongement positif suivant x, arrondissement dans la zone parallèle à cet axe; ils montrent (fig. 1) des facettes g^3 coupées horizontalement par $b^{1/3}b^1h^{1/2}$.

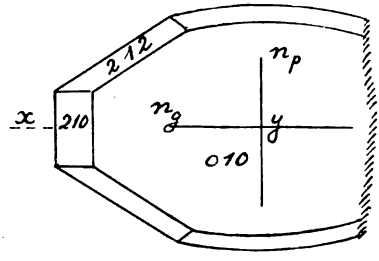


FIG. 1.

Il existe dans ces cristaux des plages possédant un dichroïsme très marqué : d'un violet sombre, lorsque la vibration du polariseur est dirigée suivant n_p, elles deviennent d'un blanc jaunâtre lorsque le rayon qui les traverse vibre suivant n_g. On voit que ce dichroïsme se manifeste en sens inverse de la loi de Babinet.

Biréfringence. — Pour pouvoir employer des lames assez épaisses, j'ai eu recours à un biseau de quartz donnant une échelle de retards plus étendue que celle des biseaux habituels :

$$R_q = 547,5 - 3,49\,n;$$

on a pu amener, par soustraction, une lame d'épaisseur 8,4 au second violet sensible, pour $n = 23$; on en déduit $R = 380$ et

$$n_g - n_p = 45 \quad (*).$$

(*) C'est sensiblement le résultat obtenu par MM. Michel Lévy et Lacroix pour le diaspore de Schemnitz (*Les minéraux des roches*; p. 178).

Digitized by Google

* * *

Quartz (Simplon). — Le quartz du Simplon est caractérisé par la présence constante du di-rhomboèdre $e^{7/2}\,e^{5/4}$ (331,301) (*), qui donne aux cristaux, lorsqu'il est prédominant, l'aspect d'une pyramide hexagonale régulière très élancée dont l'arête culminante est de 57°51′ (fig. 2). Le di-rhomboèdre du Simplon, pour la même base, est trois fois plus haut que le di-rhomboèdre habituel $pe^{1/2}$ (111.101). Ce dernier existe aussi, plus ou moins développé, dans les cristaux du Simplon, en même temps que le prisme e^2 = 110. Les faces $e^{7/2}$ sont nettement miroitantes, les $e^{5/4}$, finement striées horizontalement, sont mates et comme doucies à l'émeri; les faces prismatiques e^2 sont peu striées et remarquablement réfléchissantes. Les mesures relatives à $e^{5/4}$ sont, en général, impossibles, car les faces donnent une image continue, surtout lorsque leur striature est parallèle à l'axe du goniomètre; mais lorsque ces faces sont assez

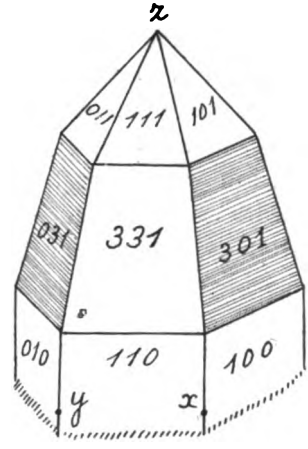


Fig. 2.

(*) Dans le système rhomboédrique, nous prenons pour $\overset{+}{x}$ et $\overset{+}{y}$ les axes binaires dirigés vers le spectateur, x étant à droite, pour z l'axe ternaire.

Digitized by Google

grandes, comme elles sont bien planes, on peut effectuer de bonnes mesures en les recouvrant d'un fragment de couvre-objet.

Groupements. — Les cristaux paraissent simples; du moins, lorsqu'il existe des faces trapézoïdiques, elles appartiennent nettement à un solide droit ou à un solide gauche; mais, bien souvent, ici, le mélange des deux orientations à 60° autour de l'axe ternaire se dévoile par la superposition des faces $e^{7/2}$ et $e^{5/4}$, celles-ci formant des pièces mates et finement striées au milieu des premières, qui sont miroitantes. Quelquefois l'arête du di-rhomboèdre est remplacée par celle d'un dièdre à faces très étroites, l'une terne, l'autre miroitante, facettes qui coïncident avec les faces de nom contraire du di-rhomboèdre.

Formes observées. — Outre les formes dont il vient d'être parlé, on a observé les deux trapézoèdres droits

$$d^{1/2}D^1b^{1/4} = 651, \quad d^{1/4}D^1b^{1/8} = 431 \ (*),$$

et les trapézoèdres gauches correspondants

$$d^1D^{1/2}b^{1/4} = 561, \quad d^1D^{1/4}b^{1/8} = 341.$$

Les faces de ces trapézoèdres sont parfaitement réfléchissantes et fournissent des mesures très précises.

(*) Nous désignons par D l'arête latérale placée devant le spectateur, à droite.

Ces trapézoèdres sont ceux que Des Cloizeaux désigne respectivement par x et u.

Digitized by Google

Les ditrièdres (faces rhombes) 211 et 121 sont rares. La figure 3 (*) représente un cristal gauche portant,

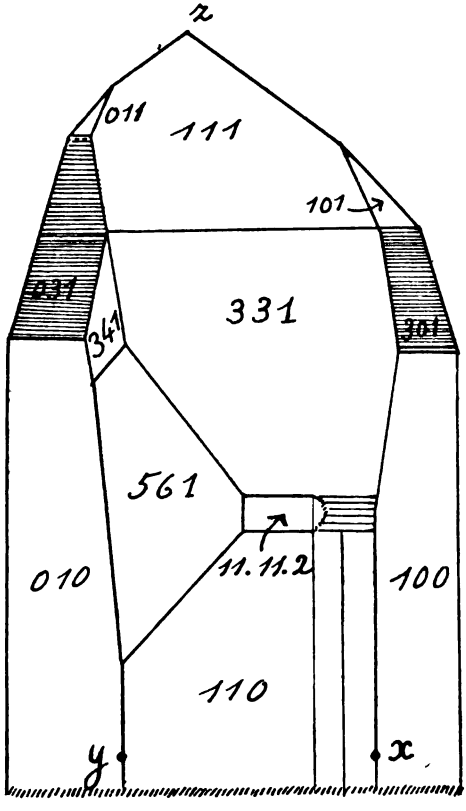


Fig. 3.

outre 561 et 341, une face rhomboédrique coupée par

(*) Projection orthogonale sur $e^2 = 110$.

Digitized by Google

561 suivant sa ligne de pente; ce doit être donc le rhomboèdre

$$e^{8/3} = 11.11.2;$$

on a vérifié cette conclusion par la mesure de l'angle que cette face fait avec $e^2 = 110$. On remarque dans ce cristal la zone $h = 3l$:

$$010,\ 341,\ 331,\ 301;$$

les incidences relatives à cette zone se trouvent dans le tableau de correspondance qui suit. Les angles $pe^{7/2}$, $e^{7/2}e^{7/2}_{\text{ar. culm}}$, $e^{7/2}e^{5/4}$, etc., inscrits dans ce tableau, sont les résultats de plus de dix mesures prises dans des cristaux différents.

* * *

Donnée de départ (Kupffer *in* Dana, p. 183) :

$$pe^{1/2} = 111.101 = 46°15'52'';$$

on en déduit :

$$\log c = 0{,}04138458; \quad c = 1{,}09998\ (*),$$
$$pa^1 = 51°47'11''\ (**).$$

(*) Dana donne : $c = 1{,}09997$; mais le dernier chiffre n'est pas exact, car $c = 1{,}0999794$.

(**) Et non 10″ comme dans Dana, car $pa^1 = 51°47'10'',57$. De même, l'angle du rhomboèdre primitif est 85°45′ et non 85°46′.

Digitized by Google

ANGLES.		CALCULÉS.	MESURÉS.
111.331	$pe^{7/2}$	23°30′32″	23°27′
100.301	$e^{2}e^{5/4}$	14°42′18″	14°48′
331.301	$e^{7/2}e^{5/4}$	57°50′41″	57°50′
Arête culm.	$e^{7/2}e^{7/2}$	113°47′15″	114°12′
331.101	$e^{7/2}e^{1/2}$	57°31′ 9″	57°38′
(11.11.2) (110)	$e^{8.3}c^{2}$	8° 8′47″	8°
Arête culm.	pp	85°45′24″	85°43′
561.110	—	12° 0′48″	11°58′
341.110	—	18°29′24″	18°28′
(11.11.2) (561)	—	8°51′34″	8°43′
341.010	—	47°21′29″	47°24′
341.331	—	13°43′10″	13°43′
331.010	—	61° 4′40″	61° 7′
561.331	—	11° 0′26″	11°
561.010	—	51°30′23″	51°26′
211.331	—	29°49′ 2″	29°46′

Digitized by Google

Rhomboèdre à notation compliquée. — Je laisse de côté les rhomboèdres en petites plages ou correspondant à des stries, tels que $e^{5/2}$, $e^{7/3}$, $e^{9/4}$, etc., que l'on rencontre dans toutes les localités.

Dans un petit cristal (N° 184), portant les faces 561 et des faces e^2 bien miroitantes, au lieu de $e^{5/4}$, se trouve un rhomboèdre à faces mates, mais parfaitement réfléchissantes, faisant avec e^2 un angle $u = 13°8'$; comme cet angle est de 14°42′ pour $e^{5/4}$, j'ai cru d'abord que la face, que je prenais pour prismatique, appartenait à un rhomboèdre très aigu; mais, après vérification (*), les faces inférieures appartiennent bien au prisme. En outre, les faces rhomboédriques dont il s'agit se répètent régulièrement avec les mêmes caractères, et l'on a pu mesurer très exactement l'angle dièdre de l'arête culminante du rhomboèdre; on a obtenu $\varphi = 115°$; or, en partant de $u = 13°8'$, on arrive, par le calcul, précisément à la valeur de φ inscrite ci-dessus (**); il est donc certain qu'il s'agit d'un rhomboèdre *hol* parfaitement déterminé. La notation sera compliquée, car l'incidence 13°8′ conduit à

$$\frac{h}{l} = 3{,}37437.$$

J'ai aussi mesuré l'angle que la face du rhomboèdre fait avec 561 et obtenu un résultat qui concorde à moins

---

(*) La pointe de ce cristal est brisée, de manière que l'on ne peut prendre pour repères les faces du di-rhomboèdre $pe^{1/2}$; mais trois faces inférieures consécutives sont en zone et font entre elles 60°; on a, en outre, mesuré 561.010 = 51°28′, exact à 2′ près.

(**) $\varphi = 114°59'56''$.

Digitized by Google

de 3′ près avec l'angle calculé (*). Ce rhomboèdre est intermédiaire entre $e^{4/3}$ et $e^{13/10}$ de Des Cloizeaux; le tableau qui suit montre que la notation $e^{17/13}$ convient assez bien, mais, qu'étant donné l'exactitude dont les mesures sont susceptibles, la notation à adopter paraît être $e^{46/35}$.

NOTATION.		$\frac{h}{l}$	ANGLE AVEC 100.	ARÊTE CULMIN.
$e^{4/3}$	702	3,5000	12°40′39″	115°19′30″
$e^{13/10}$	23.0.7	3,2857	13°28′30″	114°44′36″
$e^{17/13}$	10.0.3	3,3333	13°17′21″,5	114°52′53″
$e^{46/35}$	27.0.8	3,3750	13° 7′51″,5	114°59′52″,5
Mesuré. . .		3,3744	13° 8′	115° 0′

Ces cristaux proviennent du tunnel du Simplon, 9 kilomètres côté Nord; ils m'ont été envoyés par M. Grebel, de Genève.

* * *

Parisite (**). — *Forme* $a^{5/2}$. — Sur un cristal de

(*) Calculé : (561) (0.27.8) = 50°21′36″,5.
(561) (0.10.3) = 50°21′41″
Mesuré : 50°19′

(**) $CO^3 = Ce - CO^3 - \underset{\underset{Fl}{|}}{Ce} - CO^3 - \underset{\underset{Fl}{|}}{Ca}.$

Digitized by Google

parisite j'ai rencontré des faces a^m faisant avec p un angle de 69°46′; la donnée de départ de Des Cloizeaux (Dana, p. 290) $pb^{1/2} = 82°30'$, donne

$$c = 3,28906; \quad m = 2,4246.$$

Si l'on adopte $m = \frac{5}{2}$, on arrive à

$$pa^{5/2} = 69°11',5;$$

l'écart avec le résultat de la mesure est inadmissible, étant donné la précision dont celle-ci est susceptible.

* * *

Provenance et aspect des cristaux étudiés. — Cette divergence s'explique si l'on parcourt les mesures consignées par Des Cloizeaux dans son *Manuel*, pp. 162 et 163 : on voit de suite que l'illustre minéralogiste n'a eu à sa disposition que des cristaux assez grossiers, car souvent les angles mesurés diffèrent de plus d'un degré des angles calculés. Il s'agit évidemment des grands cristaux que l'on trouve ordinairement dans les collections; Des Cloizeaux dit : « La base p est ordinairement » un peu courbe... Translucide; transparente en lames » minces. » Les cristaux que je décris ici sont tout autres : celui qui est figuré a de 4 à 5 millimètres de hauteur sur 2 à 3 de largeur à la base (*); ce sont des aiguilles transparentes, à faces parfaitement miroitantes, surtout p et a^2.

(*) J'ai exagéré sur le dessin les faces modifiantes, tout en leur conservant approximativement leur développement relatif. La figure 4 est une projection oblique sur la face m antérieure (100); on a pris : $a = 24$, $c = 79$.

Digitized by Google

Quoique provenant de Muso, je pense que le gisement de mes cristaux diffère de celui des cristaux ordinaires : ils m'ont été donnés par M. Uribe, en même temps qu'un assez gros cristal de quartz limpide, portant comme inclusions de très nombreux et beaux cristaux transparents de parisite, dihexaèdres $b^{1/2}$ tantôt simples, tantôt tronqués par les bases; quelques-uns de ces cristaux sont si minces qu'ils paraissent incolores ; ils sont placés dans le voisinage de la surface du cristal de quartz et quelques-uns viennent y affleurer. Il est probable que les cristaux que j'ai mesurés ont été détachés de ce cristal de quartz ou, qu'en tout cas, ils ont une origine analogue. Or, la parisite ordinaire « *se » trouve en cristaux assez gros, engagés dans un calcaire » cristallin, incolore ou mélangé de charbon, avec les » belles émeraudes vertes, de la pyrite et de la fluorine » incolore* (*) ».

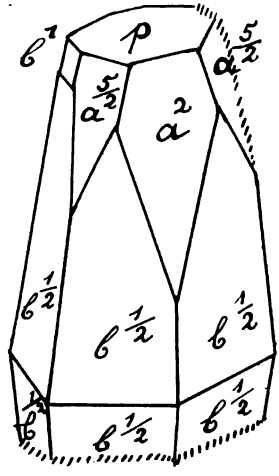


Fig. 4.

* * *

Dimensions du prisme primitif de la parisite. — Mes cristaux se prêtent à la détermination exacte des para-

(*) Des Cloizeaux, *loc. cit.*, p. 164.

Digitized by Google

mètres, qui ne peuvent être donnés qu'approximativement par les cristaux ordinaires. J'ai choisi, dans le cristal figuré, pour point de départ, l'angle

$$pa^2 = 73°38';$$

on arrive à

$$\log c = 0,5321198 \quad \text{et} \quad c = 3,40502.$$

Voici le tableau de correspondance entre les angles calculés et mesurés. Les faces $b^{1/2}$, a^2, $a^{5/2}$, b^1 sont en zone et c'est à cette zone que se rapportent les trois derniers angles du tableau :

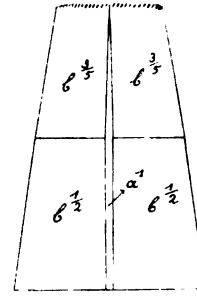
ANGLES.	CALCULÉS.	MESURÉS.
pa^1	81°39′	81°45′
pa^2	* 73°38′	73°38′
$pa^{5/2}$	69°50′,5	69°46′
$b^{1/2}a^{5/2}$	31°47′,5	31°49′
$b^{1/2}b^{1/2}$ Arête culm.	59°28′,5	59°27′
$pb^{1/2}$	82°45′	82°46′
$pb^{3/5}$	81°19′,5	81°14′
pb^1	75°44′	—
$pb^{6/5}$	73° 1′,5	72°51′
$b^{1/2}a^2$	30°42′	30°44′
$a^2a^{5/2}$	56°48′,5	56°44′
$a^{5/2}b^1$	29°12′,5	—

Digitized by Google

Les faces b^1 n'ont pu être déterminées que par des mesures approximatives parce qu'elles sont rudimentaires.

*
* *

Formes $b^{6/5}$ et $b^{3/5}$. — Outre la forme $a^{5/2}$, qui n'avait pas encore été signalée, j'ai observé, dans un second cristal, deux nouveaux b^m. Ce cristal est remarquable par la netteté de ses faces $b^{1/2}$; chacune de ces faces, sauf une, se termine vers le haut (*) par une face b^m nettement développée faisant avec $b^{1/2}$ un angle de 1°31′ ; malgré la petitesse de cet angle, l'intersection du b^m avec le $b^{1/2}$ correspondant est nettement dessinée ; la figure 5 montre une région où les deux faces $b^{1/2}$ adjacentes sont séparées par une étroite troncature a^1. Les b^m dont il s'agit répondent à la notation $b^{3/5}$.



IG. 5.

Une des faces $b^{1/2}$ se termine vers le haut par une facette faisant avec elle un angle de 9°54′ ; cette facette a pour notation $b^{6/5}$.

*
* *

La parisite rapportée au système rhomboédrique. — L'aspect du cristal représenté par la figure 1 est plutôt rhomboédrique qu'hexagonal. Comme les faces $b^{1/2}$ co-

(*) La pointe de ce cristal est brisée.

Digitized by Google

existent toujours (*) et qu'elles paraissent bien de même espèce, si l'on veut dériver les formes de la parisite d'un rhomboèdre, ce sont les b^m qui doivent être pris pour des isoscéloèdres, les a^m représentant donc des rhomboèdres. Dans cet ordre d'idées, on peut faire diminuer la valeur anormale de c obtenue ci-dessus et rapprocher les cristaux de parisite de ceux du corindon, auxquels ils ressemblent beaucoup (**), en prenant la face a^2 pour $e^1 = 201$; le nouveau paramètre serait

$$c' = \frac{1}{2} c \cos 30^\circ = 1,47442.$$

La forme $a^{5/2}$ deviendrait e^7, et $b^{4/2}$ représenterait l'isoscéloèdre

$$16.8.3 = d^1 d^{1/9} b^{1/7},$$

forme connue dans le corindon et la calcite (***).

La formule de transformation serait

$$b^{1/m} b^{1/n} h^{1/p} \equiv (4m + 8n) . (8m + 4n) . 3p \text{ (iv)};$$

(*) Les faces b^1 paraissent aussi exister partout; nous ne les avons pas dessinées entre $a^{5/2}$ et a^2, où elles sont à peine visibles; entre les mêmes faces, il existe, remplaçant leur arête d'intersection, de petites facettes très étroites, courbes et indéterminables. Le cristal ne porte qu'une face a^2 et deux faces $a^{5/2}$; la troisième face $a^{5/2}$ est remplacée par une a^1 très étroite.

(**) Dans le corindon, il existe des isoscéloèdres dont les faces font entre elles des angles d'environ 1° (voir Dana, p. 211); ce sont $\theta = 16.8.3$, $\lambda = 14.7.3$, $z = 421$; $\widehat{\theta\lambda} = 1°6'$, $\widehat{\lambda z} = 1°28'$.

(***) C'est l'isoscéloèdre que j'ai trouvé en si grande abondance à Rhisnes en cristaux mesurant parfois un décimètre suivant l'axe ternaire.

(iv) Ainsi le $b^{4/3} b^{1/6} h^{4/5}$ de Des Cloizeaux donnerait :

$$365 \equiv 20.16.5 = d^{1/10} d^{1/7} b^{1/41}.$$

Digitized by Google

le rhomboèdre primitif correspondrait à l'ancien a^4, et l'on aurait pour ce rhomboèdre

$$pa^4 = 59°34'17'',$$
$$pp_{\text{ar. culm.}} = 96°37'.$$

Les dihexaèdres b^m deviendront

$$b^m = 8.4.3m = b^{1/4-m} d^{1/m} d^{1/4+m} \text{ (*)};$$

on voit que les isoscéloèdres ainsi obtenus auraient des notations très compliquées :

$$b^{3/5} = b^{1/17} d^{1/3} d^{1/25}; \text{ etc.}$$

On pourrait simplifier les notations des isoscéloèdres, en notant le dihexaèdre $b^{1/2}$

$$421 = b^{1/5} d^1 d^{1/7},$$

ce qui revient à prendre pour rhomboèdre primitif l'ancien a^3; dans ce cas, les formules de transformation deviennent

$$b^{1/m} b^{1/n} h^{1/p} = (m + 2n) . (2m + n) . p;$$
$$b^m = 21m = b^{1/3-m} d^{1/m} d^{1/3+m} \text{ (**)};$$

ainsi

$$b^{3/5} = b^{1/4} d^1 d^{1/6}, \quad b^{6/5} = b^{1/3} d^{1/2} d^{1/7}; \text{ etc;}$$

mais les anciens a^m prennent des notations compliquées; ainsi, pour $m < 3$,

$$a^m = e^{\frac{6+m}{3-m}} \text{ (***)},$$
$$a^2 = e^8, \quad a^1 = e^{7/2}, \quad a^{5/2} = e^{17}; \text{ etc.}$$

(*) Si $m < 4$.
(**) Si $m < 3$.
(***) Ou au rhomboèdre inverse $e^{\frac{6-m}{3+m}}$.

Digitized by Google

* * *

Phosgénite (Sardaigne). — En partant de

$$b^{1/2}b^{1/2}\,(\text{ar. culm.}) = 72°43',$$

on arrive à

$$\log\frac{c}{a} = \bar{1},8859684; \quad \frac{c}{a} = 0,769075.$$

Je décris ce cristal parce qu'il porte, développées d'une façon prépondérante, les faces $a^1 = 111$ (Mes : $pa^1 = 47°24'$, qui est exactement l'angle calculé) et que c'est la première fois que je rencontre ce quadroctaèdre dans la phosgénite de Monteponi.

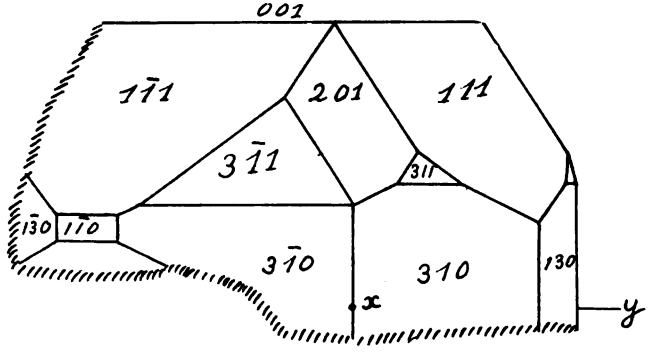


Fig. 6.

Il est vrai que Dana (p. 292) part, d'après Koksharov, de

$$p(101) = 47°24'6'',$$

mais il ne renseigne pas 101 (qui est notre a^1) dans le tableau des formes ; en outre, aucune de ses figures ne montre ces faces. Les a^1 sont finement striées suivant l'horizontale ; p est large et ne présente aucune sorte

Digitized by Google

d'imperfection; la zone verticale est remarquable par le développement presque exclusif du prisme g^3; toutes les faces sont parfaitement miroitantes. — Le cristal a environ 15 millimètres de largeur sur 8 de hauteur. — Dans la figure 6, qui représente ce cristal en projection orthogonale sur la face *m* antérieure (100), on a reproduit le développement relatif des différentes faces; l'épure a été construite avec $a = 100$, $c = 77$.

* * *

Augite. — Le groupe figuré (*) a environ 6 millimètres de largeur sur 6 de hauteur; il provient du cratère du Vésuve (1882-1884); il est formé d'une macle ordinaire A, ayant h^1 pour plan d'hémitropie, d'un cristal simple B parallèle à l'un de ceux qui forment A et d'un cristal C, dont la face h^1 est en parfait parallélisme avec la face g^1 des autres cristaux, et appartient à la zone mg^1 de ces der-

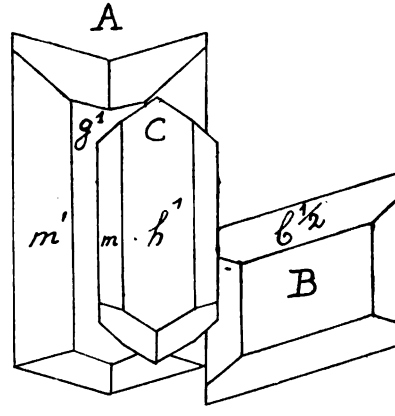


FIG. 7.

(*) La figure 7 est une projection orthogonale sur le plan de symétrie des cristaux A et C, construite en prenant

$$a = 109, \quad b = 100, \quad c = 59, \quad \beta = 74^\circ.$$

Digitized by Google

niers. La position C est donc celle qu'occuperait l'un des autres cristaux après rotation de 90° autour de la verticale.

Mesuré : $h^1m = 46°30'$; $h^1m' = 43°30'$.

Ce groupe est identique à celui formé par les macles de Manebach et de Baveno dans l'orthose : rotations de 90° et 180° autour d'une droite du plan de symétrie, pg^1 dans l'orthose, h^1g^1 dans l'augite.

* * *

Célestine. — La célestine bacillaire bleue, si commune dans les collections, a un allongement remarquable pour cette espèce dont les cristaux sont presque toujours allongés suivant pe^1. Dans la variété dont il s'agit, l'allongement se fait suivant la verticale : de chaque élément, on tire un prisme de clivage dans lequel les faces m sont sur la longueur et p coïncide sensiblement avec la base de l'assemblage. D'ailleurs, ce dernier clivage est bien p, car la bissectrice négative lui est perpendiculaire.

L'assemblage est constitué par des feuillets aplatis suivant g^1, de sorte que l'élément est une tablette g^1 allongée suivant la verticale.

* * *

Barytine. — *Dichroïsme.* — J'ai constaté la première fois ce caractère sur une substance jaunâtre, venant de Sardaigne, en enduits sur la calcite, substance que j'avais identifiée optiquement avec la barytine. Depuis, j'ai constaté la même propriété dans la barytine jaune de Klein Swabenberg-Ofen, qui se présente en cristaux $pmb^{1/2}$ aplatis suivant p. Le caractère est très net si l'on opère

Digitized by Google

sur un cristal ayant de 1 à 2 millimètres d'épaisseur : lorsque la courte diagonale de la base est dirigée suivant la vibration du polariseur, le cristal est presque incolore ; lorsqu'au contraire cette vibration s'effectue suivant la longue diagonale, le cristal se teinte en jaune foncé.

On voit que ce dichroïsme se manifeste en sens inverse de la loi de Babinet, car c'est la courte diagonale, suivant laquelle se trouve dirigé n_g, qui correspond à la direction de plus petite vitesse et qui devrait donner la plus grande absorption. J'avais constaté la même divergence dans le minéral de Sardaigne.

* * *

Sphène (Druntobel, Grisons). — *Forme* $\bar{3}75 = b^{1/4}d^{1/10}g^{4/5}$. — J'ai rencontré cette forme, qui n'est renseignée ni par

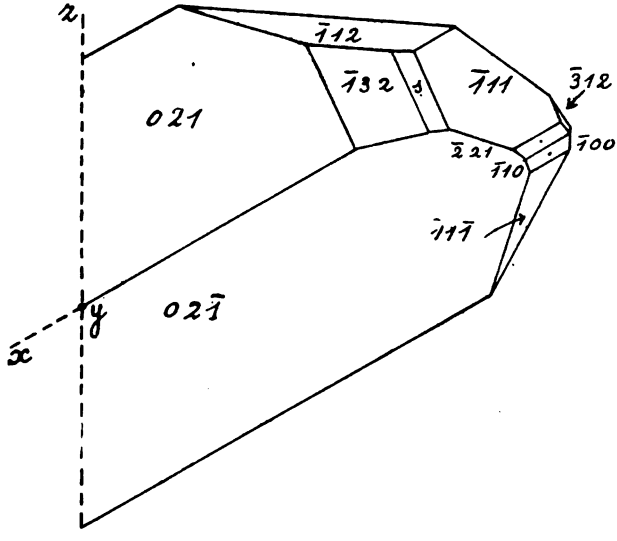


FIG. 8.

Digitized by Google

Des Cloizeaux ni par Dana, dans un cristal constitué essentiellement par le prisme $e^{1/2} = 021$ [fig. 8 (*)] très allongé suivant son arête, modifié par

$$b^1 = \bar{1}12,\ b^{1/2} = \bar{1}11,\ d^{1/2} = \bar{1}1\bar{1},\ b^1 d^{1/2} g^1 = \bar{1}32,$$

$$a_2 = \bar{3}12,$$

et portant de petites facettes

$$b^{1/4} = \bar{2}21,\ m = \bar{1}10 \text{ et } h^1 = \bar{1}00.$$

Une facette s se trouve, entre $\bar{1}32$ et $\bar{1}11$, sur la zone

$$021.\bar{1}32.\bar{1}11.\bar{3}12,$$

zone qui a pour équation

$$h + 2l = k; \qquad (1)$$

on a mesuré

$$s(021) = 25°43'.$$

En partant des données de Des Cloizeaux (**) :

$$mm = 66°29'$$
$$ph^1 = 60°17'$$
$$h^1 o^2 = 39°17',$$

on arrive à

$$\log a = \bar{1},8777567; \quad a = 0,754669$$
$$\log c = \bar{1},9316053; \quad c = 0,854290.$$

(*) Projection orthogonale sur le plan de symétrie, construite en prenant

$$a = 15, \quad c = 17, \quad \beta = 60°.$$

(**) Voir aussi DANA, p. 712.

Digitized by Google

En calculant deux incidences relatives à la zone (1), on obtient :

$$(110)(021) = 46°39'50''$$
$$(110)(\bar{2}01) = 138°39'7'';$$

la relation des quatre faces en zone donne alors, pour la face *s* :

$$\frac{k}{l} = 2\,\frac{\sin 66°16'17''.\ \sin 46°39'50''}{\cos\ 1°59'17''.\ \sin 72°22'50''} = 1{,}39809,$$

et, en tenant compte de (1),

$$s = \bar{3}75.$$

Le calcul donne

$$(\bar{3}75)(021) = 25°36'49''.$$

Ce cristal faisait partie d'un lot qui m'a été envoyé par M. l'ingénieur Grebel, de Genève ; je viens de reconnaître que tous les cristaux portent la forme $\bar{3}75$, plus ou moins bien développée, dont les faces font 5° à 6° avec les faces adjacentes de la forme $\bar{1}32$; calculé :

$$(\bar{3}75)(\bar{1}32) = 5°14'.$$

Dans l'un de ces cristaux, j'ai pu mesurer l'angle que *s* fait avec b^1 ; j'ai obtenu 27°1' ; calculé :

$$(\bar{3}75)(\bar{1}12) = 27°2'21''.$$

Stries des faces 021. — Lorsqu'on examine sommairement les faces du prisme $e^{1/2}$, on est étonné de voir que certaines d'entre elles portent des stries assez grossières parallèles à l'arête du prisme, tandis que d'autres

Digitized by Google

montrent un système de stries très fines et très nettes parallèles à l'axe de zone (021) ($\bar{1}32$), ce qui paraît accuser une symétrie tout autre que celle du groupe holoédrique du système binaire. Avec plus d'attention, on constate que les deux systèmes de stries coexistent dans toutes les faces avec un développement relatif variable. Le premier système est développé dans le voisinage de l'arête où aboutit l'axe des y, tandis que le second système se développe en partant de l'arête supérieure, arête à laquelle il paraît perpendiculaire, mais qu'il coupe en réalité sous l'angle de 87°2′51″ (*). Les deux systèmes de stries paraissent circonscrire des rectangles s'appuyant en haut sur l'arête même du prisme; quelquefois il existe de petites surélévations, les deux systèmes de plages striées se coupant alors, vers le bas, suivant des droites obliques à l'arête.

* * *

Thomsonite. — Prisme g^{19} = 9.10.0. — Groupes de minces lamelles rectangulaires, accolées plus ou moins parfaitement par leur plan d'aplatissement. Ces groupes, qui m'ont été donnés par M. Scacchi, étaient déjà détachés de la roche dans laquelle ils ont pris naissance; l'étiquette portait : *Comptonite; Monte Somma.* L'examen optique montre qu'il s'agit de lamelles g^1 faiblement allongées suivant la verticale. En les examinant devant

(*) Cet angle est celui situé à gauche de l'observateur, qui regarde la face $e^{1/2}$ supérieure placée comme dans la figure.

Digitized by Google

une vive lumière, on voit qu'elles sont terminées vers le haut par une facette p terne et, latéralement (fig. 9), par un étroit biseau s, donnant avec g^1 des intersections qui s'infléchissent vers le haut à cause de la présence d'un e^m à faces courbes et à indice très petit (*).

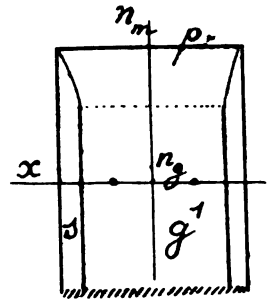


FIG. 9.

L'angle du biseau s sur x a été trouvé de 95°22′. En partant de

(**) $h^1a^1 = 44°37'$,
$pe^2 = 26°43'$,

(Brogger, *in* Dana, p. 607), on obtient

$$\log a = \bar{1},9970560; \quad a = 0,993244;$$

puis, pour $s = hk0$,

$$\frac{k}{h} = 1,105814.$$

La deuxième et la troisième réduite donnent respectivement

$9.10.0 = g^{19}$, avec un biseau sur x de 95°28′31″,
$19.21.0 = g^{20}$, » » 95°20′18″.

(*) Dana ne donne que e^2 et e^{48}, tandis que sur a il signale $a^{1/8}$; mes cristaux n'ont pu me fournir aucune mesure pour l'e^m dont il s'agit.

(**) Dans Dana, on a imprimé 001 au lieu de 100.

Digitized by Google

En lumière convergente, ces lamelles montrent les axes optiques très rapprochés autour de la bissectrice positive. On a mesuré : $2E_r = 85°$.

La biréfringence de g^1, $n_m - n_p$, a été trouvée d'environ 4 :

Première mesure : Cristal aplati suivant g^1 : $e = 26,5$; $R = 111$; d'où $n_m - n_p = 4,2$.

Seconde mesure : Lame de clivage : $e = 69$; $R = 218$; d'où $n_m - n_p = 3,2$.

* * *

Anatase (Kollergraben-Binnen).—Octaèdre $b^{3/8} = 338$. — Nous orientons les cristaux d'anatase comme Des Cloizeaux, et partons de l'angle

$$a^2a^2 \text{ sur } g^1 = (112.11\bar{2}) = 58°44';$$

on en déduit

$$\log c = 0,4002344; \quad c = 2,515242.$$

Si l'on voulait adopter l'orientation de Miller (voir *Dana*, p. 140), il suffirait d'employer les formules de transformation suivantes :

$$hkl_{Dx} = h + k \,.\, h - k \,.\, l_{Miller}$$
$$hkl_{M} = h + k \,.\, h - k \,.\, 2l_{Des\ Cloizeaux}.$$

J'ai observé l'octaèdre dont il s'agit sur trois cristaux qui m'ont été envoyés par M. Grebel, de Genève; ces

Digitized by Google

cristaux sont essentiellement formés des octaèdres directs b^3 et $b^{5/3}$ surmontant le prisme inverse $g^1 = 110$; ils portent en outre des facettes miroitantes a^2 tronquant les arêtes culminantes latérales d'un dioctaèdre à faces ternes, qui a pour notation 213 (*).

Lorsqu'on examine de près les faces g^1, on voit qu'en réalité elles se réduisent en hauteur à des bandes très étroites, séparant les faces d'un octaèdre inverse aigu. Les mesures prises sur les quatre couples de faces de cet octaèdre sont concordantes :

1er couple :		Angle sur g^1 :	12° 5′
2e couple :	Angle avec g^1 : 6° 8′; d'où	»	12°16′
3e couple :	Angle avec a^2 : 23°19′; d'où	»	12° 6′
4e couple :	(**) » » : 23° 4′; d'où	»	12°36′.

En partant de

$$\alpha = a^{1/m} a^{1/m} \text{ sur } g^1 = 12°9',$$

on obtient

$$m = 2,6436,$$

donnant comme réduites

$$\frac{2}{1}, \frac{3}{1}, \frac{5}{2}, \frac{8}{3} \ldots$$

(*) C'est le $\tau = 313$ de Dana. Ce dioctaèdre à faces ternes est assez commun dans les cristaux de Binnen; j'en ai déjà rencontré un complet, portant sur ses arêtes culminantes d'étroites troncatures $b^{3/2}$ et a^2 qui le caractérisent.

(**) Ces faces sont moins nettes. Les autres cristaux ont donné des résultats analogues.

Digitized by Google

Pour

$$a^{1/3}, \quad \alpha = 10°43'$$

$$a^{2/5}, \quad \alpha = 12°50',5$$

$$a^{3/8}, \quad \alpha = 12°3'.$$

On peut adopter, pour ce nouvel (*) octaèdre, la notation

$$a^{2/5} = 552,$$

ou mieux

$$a^{3/8} = 883 \ (**).$$

Dans ce qui précède, j'ai employé l'angle a^2a^2 sur g^1 $= 58°44'$ de Des Cloizeaux ; on peut se demander si la notation ne se simplifie pas en employant la valeur obtenue pour cet angle dans le cristal même qui porte le nouvel octaèdre, valeur qui est de $58°15'$. Cette incidence conduit à

$$m = 2,6176,$$

nombre qui donne les quatre mêmes premières réduites que l'on a obtenues ci-dessus.

(*) L'octaèdre connu qui s'en approche le plus est $a^{4/9}$, avec $\alpha = 14°15'$ (c'est le $\gamma = 902$ de Dana).

(**) Respectivement 501 et 16.0.3 dans l'orientation de Miller.

Digitized by Google

Sur la chloruration de l'alcool bifluoré; par Fréd. Swarts, correspondant de l'Académie.

Sous insolation, le chlore réagit facilement à froid sur l'alcool bifluoré. L'attaque, assez rapide au début, devient très lente après quelque temps et n'est complète qu'après plusieurs semaines, même lorsqu'on opère dans les conditions d'éclairage les plus favorables.

La lenteur de la transformation ne permet pas de lancer dans l'appareil un courant de chlore continu. Il se fait dans la réaction des corps très volatils qu'il serait impossible de maintenir pendant plusieurs semaines dans l'appareil, même en utilisant un réfrigérant ascendant très puissant, si un courant de chlore traversait continuellement le liquide.

J'ai reconnu, d'autre part, qu'il n'était pas avantageux d'opérer à chaud : la vitesse de réaction n'est pas augmentée d'une manière sensible et les pertes par entraînement deviennent encore plus fortes.

Après divers tâtonnements, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

L'alcool bifluoré était introduit dans un ballon de Norblad, d'une capacité de 2 litres. Par l'une des tubulures, j'amenais un courant de chlore sec jusqu'à déplacement aussi complet que possible de l'atmosphère du ballon; ce dernier était ensuite isolé du gazomètre à chlore. Les produits gazeux de la réaction traversaient d'abord un tube à chlorure de calcium, puis un flacon laveur contenant $^1/_2$ litre d'eau, laquelle servait à fixer l'acide chlorhydrique et les chlorures d'acides volatils qui

Digitized by Google

pouvaient se former. A ce flacon faisait suite une colonne à chaux sodée, absorbant le chlore. Les gaz étaient enfin reçus dans un gazomètre formé de deux flacons de Mariotte couplés et renfermant une solution à 10 °/₀ de soude caustique.

Le bouchon-robinet permettait d'isoler le ballon de Norblad pendant les interruptions de l'opération et d'éviter ainsi le retour en arrière de l'eau du flacon laveur.

Les expériences furent effectuées pendant les mois d'été, en plein air.

Lorsque les conditions météorologiques étaient favorables, je pouvais réaliser six heures d'insolation journalière.

Je décrirai une expérience faite avec une molécule-gramme d'alcool bifluoré (82 gr.) et qui fut poursuivie du 13 juillet au 7 août 1906.

Au début, la chloruration fut rapide : 1 litre de chlore était absorbé en moins d'une heure. Il se fit un dégagement lent d'un gaz inabsorbable par l'eau et la chaux sodée.

Je constatai une diminution de poids de l'alcool bifluoré; après trois jours, la perte était de 10 grammes, elle atteignit 17 grammes le sixième jour.

A cette diminution de poids fit suite une augmentation continue, mais fort lente. La chloruration devint peu à peu plus difficile, surtout lorsque l'éclairage se faisait par lumière diffuse. Vers la fin de l'expérience, il fallait de un à deux jours, suivant les conditions météorologiques, pour absorber 2 litres de chlore.

La production d'un gaz insoluble dans l'eau et la soude s'arrêta après les premiers jours.

Digitized by Google

Le vingt-cinquième jour, l'opération fut définitivement interrompue; l'absorption du chlore ne se faisait plus.

L'augmentation de poids constatée dans la dernière période de la chloruration n'avait pas compensé la diminution initiale : la perte de poids finale était de 9 grammes.

La paroi du ballon était à peine dépolie; le verre n'intervient donc pas ici dans la réaction, à l'encontre de ce que j'ai observé à maintes reprises dans les bromurations de composés fluorés effectuées à chaud, ainsi que dans la chloruration du dichlordifluoréthane.

Le contenu du ballon était homogène; c'était un liquide très mobile, incolore, possédant une odeur très pénétrante de chlorure d'acide.

Il fut soumis à la distillation fractionnée. L'ébullition commença vers 30°; je recueillis d'abord, entre 30° et 50°, un liquide très volatil, dont la condensation exige l'emploi de mélanges réfrigérants et qui fume fortement à l'air humide.

Le thermomètre s'éleva ensuite très rapidement à 100° et la majeure partie du produit brut de la réaction distilla entre 100° et 130°.

Un léger résidu, dont le poids n'atteignait pas 1 gramme, passa à la distillation vers 170°.

J'ai rectifié à plusieurs reprises, au déphlegmateur de Lebel, les deux fractions séparées à la première distillation.

Du liquide bouillant entre 30° et 50°, j'ai isolé un produit à point d'ébullition constant de 34°. Je n'ai pu en retirer aucun corps plus volatil. Les résidus de rectification avaient un point d'ébullition supérieur à 100°.

Les portions distillant entre 100° et 130° m'ont fourni

Digitized by Google

deux produits à point d'ébullition fixe, l'un bouillant à 121°5, l'autre à 134°. Ce dernier est de beaucoup le plus abondant. Le rapprochement des points d'ébullition amène l'obtention d'une quantité notable de produit de distillation à point d'ébullition intermédiaire, ce qui diminue considérablement le rendement en produit pur, lorsqu'on opère sur des masses relativement petites, comme j'étais obligé de le faire.

De 51 grammes de liquide distillant de 100° à 130°, j'ai pu isoler 11 grammes de produit bouillant de 120° à 122° et 30 grammes distillant de 130° à 135°. Le rendement en produit pur bouillant à 134° fut naturellement bien inférieur; je n'en ai obtenu que 16 grammes.

La grande volatilité du composé distillant à 34°, qui se laisse très facilement entraîner par HCl dissous dans le produit brut, ne m'a pas permis d'établir avec quelque rigueur la proportion pour laquelle il intervient. J'en ai isolé 14 grammes.

Il m'a été impossible de purifier la très petite quantité de substance bouillant vers 170°.

Le liquide distillant à 34° est incolore, très mobile, fume fortement à l'air et possède l'odeur irritante et piquante des chlorures d'acide. Il se dissout instantanément dans l'eau avec dégagement de chaleur très notable. La dissolution, de réaction fortement acide, ne précipite pas par l'acétate de calcium, mais fournit un précipité abondant par le nitrate d'argent.

Ce corps est donc le chlorure d'un radical d'acide.

Pour l'identifier, j'en ai fait un dosage acidimétrique.

Un poids connu de substance fut enfermé dans une ampoule scellée, laquelle fut introduite avec une grande masse d'eau dans un flacon bien bouché, puis brisée par agitation.

Digitized by Google

La neutralisation de $1^{gr}1020$ de substance a exigé $148^{cc}2$ de potasse $n/_{10}$.

Calculé pour $C_2Cl_2Fl_2O$: 149 centimètres cubes.

Le dosage du chlore conduit à l'adoption de la même formule :

$0^{gr}8011$ de substance ont fourni $1^{gr},5454$ AgCl,
soit $0^{gr}3815$ Cl ou 47.63 °/o.

Calculé pour $C_2Cl_2Fl_2O$: 47.58 °/o.

Ce corps est le chlorure de difluorchloracétyle $CClFl_2$-COCl ; sa constitution ressort de son action sur l'eau et sur l'alcool. Il réagit sur ce dernier avec une très grande violence pour donner du difluorchloracétate d'éthyle, que j'ai identifié en prenant son point d'ébullition (97°) et sa densité (1.252 à 22°8) (*).

Le produit distillant à 121°5 se prenait en une masse cristalline à zéro. En le soumettant à une série de cristallisations fractionnées, je suis parvenu à obtenir, à côté d'un liquide distillant entre 122° et 135°, un composé cristallisé, fusible à 22°, et qui est de l'acide difluorchloracétique, comme j'ai pu l'établir par un dosage de chlore et une détermination acidimétrique.

$0^{gr}6612$ de substance ont donné $0^{gr}7302$ AgCl,
soit $0^{gr}1806$ AgCl ou 27.32 °/o.

Calculé pour $CClFl_2CO_2H$: 27.13 °/o.

$0^{gr}5672$ de substance furent neutralisés par 43.7 c^3 KOH $n/_{10}$.

Calculé pour $CHFl_2 . CO_2H$: 43.4 c^3.

La formation d'acide difluorchloracétique est probablement due à la décomposition du chlorure de difluor-

(*) Voir F. Swarts, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. XXV, p. 248.

Digitized by Google

chloracétyle par de la vapeur d'eau, dont il fut impossible d'empêcher l'entrée dans une expérience poursuivie pendant près d'un mois.

Le produit le plus intéressant de la réaction est certainement le corps bouillant à 134°. C'est un liquide plus dense que l'eau; celle-ci l'attaque lentement en le transformant en composés solubles dans l'eau et à réaction fortement acide. L'alcool le dissout instantanément; il se produit une réaction assez vive qui donne naissance à du difluorchloracétate d'éthyle. Je croyais être en présence de l'anhydride difluorchloracétique, dont la formation se fût expliquée facilement. Aussi ai-je été très surpris de reconnaître que j'avais entre les mains un polymère du chlorure de difluorchloracétyle, comme il ressort des faits suivants :

Dans un dosage de chlore, j'ai trouvé que

0gr5852 de substance ont fourni 1gr1267 de chlorure d'argent,
soit 0gr2786 Cl ou 47.60 °/₀,

c'est-à-dire exactement la teneur en chlore du chlorure de difluorchloracétyle.

J'ai effectué un dosage acidimétrique à l'aide d'une solution de potasse pure (exempte de chlore).

1gr3769 de substance ont exigé 186cc6 KOH$n/_{10}$ pour leur neutralisation.

La solution neutralisée a été précipitée par le nitrate d'argent.

J'ai obtenu 1gr3275 de AgCl, soit 0gr3283 Cl ou 23.84 °/₀.

La moitié du chlore se trouve donc dans la molécule à l'état ionisable; la substance est un chlorure d'acide et sa molécule doit neutraliser deux molécules de potasse. Le dosage acidimétrique correspond dès lors au poids moléculaire minimum de 147.7.

Digitized by Google

Le poids moléculaire du chlorure de difluorchloracétyle est 147.9.

Le composé nouveau a donc la même composition quantitative et la même équivalence acide que le chlorure de difluorchloracétyle. L'alcool le transforme en difluorchloracétate d'éthyle, l'ammoniaque en difluorchloracétamide (voy. plus loin). Il ne saurait donc être qu'un polymère du chlorure de fluorchloracétyle.

Ce polymère est un liquide mobile, à odeur piquante, ne fumant pas à l'air et qui ne se solidifie pas à — 80°. L'eau l'attaque lentement; 1gr5 de substance versés dans 200 centimètres cubes d'eau ne disparaissent qu'après soixante heures.

La distillation de ce polymère provoque toujours une décomposition partielle; à chaque rectification se produit un peu de chlorure de difluorchloracétyle bouillant à 34°. On observe donc un phénomène comparable à celui qui accompagne la distillation de la paraldéhyde.

Il est d'ailleurs assez curieux d'observer qu'entre l'aldéhyde et la paraldéhyde, le chlorure de difluorchloracétyle et son polymère, on trouve les mêmes différences de point d'ébullition, soit 100°.

L'idée vient immédiatement à l'esprit qu'un polymère de chlorure d'acide doit être analogue à la paraldéhyde, étant donnée la similitude de formule d'une aldéhyde et d'un chlorure d'acide. J'ai cherché à vérifier s'il en était ainsi. La grandeur moléculaire a été établie par le procédé d'Hofman; je me suis efforcé d'opérer à température aussi basse que possible.

Je ne suis pas parvenu à obtenir des résultats satisfaisants à 78° (vapeur d'alcool). Pour réaliser la volatilisation complète à cette température, il faut opérer sous

Digitized by Google

des pressions si faibles et avec des quantités de substance si minimes, que la moindre erreur d'observation produit des variations trop sensibles dans la valeur trouvée de la densité.

J'ai du opérer à 100°, soit à 34° au-dessous du point d'ébullition.

Voici les résultats obtenus :

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Vo ume en centimètres cubes.	Densité.	Poids moléculaire déduit.
0gr1595	100°	161mm0	85.3	9.32	268.2
0gr1615	100°	163mm1	85.5	9.30	268.0

Le poids moléculaire simple étant 147.9, le coefficient de polymérisation est de 1.82.

A des températures plus élevées, il est naturellement plus faible : à 137° (m. xylol), soit à 3° près à la température d'ébullition, il est de 1.75; à 208° (nitrobenzol), il atteint 1.59. Ce qui se déduit des déterminations suivantes :

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Volume en centimètres cubes.	Densité.	Poids moléculaire déduit.
0gr1594	137°5	176mm6	88.5	9 02	259.6
0gr1008	208°	149mm	82.8	8.14	234.2

Digitized by Google

Il ne s'agit pas ici d'un phénomène de dissociation, c'est-à-dire immédiatement réversible.

Après avoir été chauffée à 208°, la vapeur ne revient pas au volume primitif qu'elle occupait à une température plus basse.

C'est ainsi que j'ai observé une tension de vapeur de 9mm6 à 20° dans le baromètre, avant que celui-ci eût été chauffé à 208°. Après que le polymère a été porté à cette température, sa tension de vapeur à froid devient 55 millimètres; il y a donc eu dédoublement partiel définitif en chlorure $CClFl_2.COCl$.

Même aux températures les plus basses auxquelles j'ai pu opérer, le poids moléculaire n'atteint pas le double de la valeur normale; il y a dédoublement appréciable à une température inférieure de 35° au point d'ébullition.

Aussi ai-je cherché à éviter cette décomposition partielle en effectuant les mesures du poids moléculaire à basse température, par cryoscopie dans le benzol.

Le polymère fut pesé et dissous dans un poids connu de benzol. Après avoir établi la variation cryoscopique dans cette solution concentrée, j'ai ajouté du benzol, de manière à opérer sur des dissolutions plus étendues. Le tableau ci-dessous consigne les résultats obtenus :

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	Poids moléculaire.
3gr2461	14gr94	5.294	1.796	3.498	304.7
—	23gr28	—	3.027	2.267	301.9
—	27gr26	—	3.363	1.931	303.1

Digitized by Google

Le poids moléculaire reste constant, malgré une variation de concentration dans un rapport sensiblement égal à 2:1. Il est légèrement supérieur à $147.9 \times 2 = 295.8$. Il semblerait donc que la molécule polymérisée fût constituée de deux molécules simples. La solution initiale est, en effet, très concentrée (22 %) et les déterminations démontrent d'ailleurs que l'on peut négliger complètement l'influence de la dilution sur le dédoublement.

L'existence d'un polymère bimoléculaire est en discordance avec ce que nous savons de la stabilité des anneaux à quatre pièces dont il faudrait admettre l'existence, si la polymérisation se faisait à l'intervention de l'oxygène, comme c'est le cas pour les aldéhydes.

On peut aussi supposer que c'est le fluor qui sert d'élément de liaison. La molécule aurait alors pour constitution

$$\begin{array}{ccc} Cl-C & < \begin{array}{c} Fl-Fl \\ Fl-Fl \end{array} > & C-Cl \\ | & & | \\ ClC=O & & ClC=O \end{array}$$

Mais ce serait là le premier exemple d'un cas de polymérisation dans un composé organique du fluor se faisant à l'intervention de ce dernier élément.

J'ai, dans le cours de mes recherches, déterminé le poids moléculaire d'un bien grand nombre de combinaisons fluorées et jamais je n'ai constaté cette tendance du fluor à se combiner à lui-même qui s'observe si fréquemment dans les composés minéraux de cet halogène.

Je ferai remarquer, en outre, que les molécules minérales dans lesquelles le fluor sert d'agent de polymérisation ne sont guère stables. Nous n'en connaissons qu'une à l'état de vapeur : c'est l'acide fluorhydrique. Or celui-ci

Digitized by Google

est déjà complètement dissocié en molécules simples à une température peu supérieure à son point d'ébullition (88°), tandis que le polymère du chlorure de difluorchloracétyle est encore loin d'être revenu à l'état de molécules simples à 208°. De plus, la molécule simple est stable à la température ordinaire en présence du polymère, tandis que la dépolymérisation de l'acide fluorhydrique est une vraie dissociation, réversible, et pour laquelle le retour à la température ordinaire ramène la formation de molécules doubles. Aussi suis je porté à admettre qu'il s'agit plutôt ici d'un trimère du chlorure $CClFl_2.COCl$, analogue à la paraldéhyde et dont la dissociation, incomplète à + 5°, conduit fortuitement à un poids moléculaire voisin de celui d'une molécule double.

Quoi qu'il en soit, ce polymère nous fournit le premier exemple connu, je pense, d'un chlorure d'acide polymérisé. Si un chlorure d'acide est une aldéhyde dans laquelle l'hydrogène fonctionnel est remplacé par du chlore, il n'est pas d'exemple, à ma connaissance, que l'on soit parvenu à réaliser cette substitution dans une aldéhyde polymérisée, sans amener la rupture de l'anneau. Ce serait là un argument en faveur de la polymérisation par l'atome de fluor.

La complication moléculaire disparaît lorsqu'on remplace le chlore du chaînon - COCl par l'oxéthyle ; je n'ai obtenu par éthérification que du difluorchloracétate d'éthyle bouillant à 97°.

J'ai recherché si la substitution du chlore par NH_2 ne serait pas possible avec conservation de l'état de polymérisation. A cet effet, j'ai préparé la difluorchloracétamide en partant du chlorure polymérisé et aux dépens du difluorchloracétate d'éthyle, et j'ai comparé les deux produits.

Digitized by Google

Pour obtenir la difluorchloracétamide monomoléculaire, j'ai dissous du difluorchloracétate d'éthyle dans l'alcool absolu et j'ai saturé la solution de gaz ammoniac sec. Le produit de la réaction fut abandonné à lui-même pendant deux jours, puis évaporé dans le vide à la température de 30°. Le résidu solide fut repris par 20 fois son poids de chloroforme bouillant, lequel enlève l'amide, laissant un résidu sirupeux, qui cristallise par refroidissement en beaux cristaux déliquescents de difluorchloracétate d'ammonium, comme l'a prouvé un dosage d'ammoniaque.

La solution chloroformique fut distillée dans le vide et l'amide obtenue fut recristallisée quatre fois du chloroforme. J'obtins ainsi de belles tables fusibles à 78°5 et dont l'analyse a donné le résultat suivant :

0gr4536 de substance ont fourni 0gr4995 AgCl,
soit 0gr1238 Cl ou 27.50 °/o.

Calculé pour $CClFl_2CONH_2$: 27.34 °/o.

Son poids moléculaire a été déterminé par ébullioscopie dans l'éther.

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	Poids moléculaire.
0gr2688	14gr95	0.53	0.798	0.268	141.8
0gr4850	—	—	1.020	0.49	139.7
0gr652	—	—	1.173	0.643	141.9

Poids moléculaire théorique : 118.67.

Digitized by Google

L'amide présente donc un léger degré d'association en solution éthérée.

Elle est très soluble dans l'alcool, l'eau et l'éther, peu soluble dans le chloroforme froid, plus soluble à chaud, presque insoluble dans le benzol.

Elle sublime déjà à 100°, mais ne se laisse pas distiller sans décomposition à la pression atmosphérique. Sous 18 millimètres de pression, elle bout à 93°.

Pour obtenir l'amide aux dépens du chlorure polymérisé, j'ai dissous ce dernier dans le benzol et l'ai traité à refus par un courant de gaz ammoniac sec. J'ai évité dans la mesure possible toute élévation de température.

J'obtins un précipité très abondant d'aiguilles soyeuses que j'ai essoré à la trompe et épuisé par l'alcool, afin de séparer l'amide du chlorure d'ammonium. La solution alcoolique fut évaporée dans le vide, jusqu'à siccité, à une température ne dépassant pas 30°. Le résidu fut repris par quarante fois son poids de chloroforme froid. L'amide se dissout. En évaporant la solution chloroformique dans le vide, j'ai obtenu des tables cristallines, qui furent purifiées cinq fois par cristallisation fractionnée. Leur point de fusion est de 78°-79° et, par leur solubilité dans les divers dissolvants, elles se sont montrées identiques à l'amide simple.

Leur pureté a été établie par un dosage de chlore.

0gr344 de substance ont donné 0gr3701 AgCl,
soit 0gr093 Cl ou 27.04 °/o.

J'ai fait également une détermination ébullioscopique du poids moléculaire dans l'éther.

Digitized by Google

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	M.
0gr2168	11gr46	1.300	1.056	0.244	163.0

Le poids moléculaire trouvé est un peu plus fort que celui que m'a donné l'amide monomoléculaire provenant de l'éther.

La différence ne me paraît pas assez sensible pour que je puisse en conclure à une non-identité des deux produits. Le manque de matière m'a empêché de multiplier les déterminations ébullioscopiques pour l'amide du chlorure polymérisé, et la faible quantité de substance mise en œuvre expliquerait aisément une erreur expérimentale amenant un écart de l'ordre de celui que j'observe entre les poids moléculaires des deux amides, étant donnée la précision relative des mesures ébullioscopiques. Une différence de 0°01 dans la valeur de E fait varier M de 15 unités.

La coïncidence absolue des points d'ébullition fait conclure, au contraire, à l'identité des deux amides.

J'ai signalé antérieurement la présence d'un gaz insoluble dans l'eau et la soude parmi les produits d'attaque de l'alcool bifluoré par le chlore.

Ce gaz, desséché par un passage à travers un tube à potasse solide, fut dirigé dans un serpentin de cuivre refroidi à — 15°, puis dans un condenseur plongeant dans un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone.

Digitized by Google

Les portions non liquéfiables furent recueillies dans un petit gazomètre.

A — 15°, il ne se produit aucune condensation, mais dans le condenseur refroidi à — 80° s'est réuni un liquide incolore très mobile. Le gaz échappé à la liquéfaction était de l'air.

La quantité de gaz liquéfié que j'ai obtenu n'était guère importante : 2 centimètres cubes environ. Je l'ai purifié par distillation; ce corps bout vers — 25°. J'ai condensé le produit pur dans une ampoule terminée par des tubes capillaires. La quantité de matière dont je disposais était insuffisante pour pouvoir en remplir un ballon de Chancel par déplacement. J'ai capté le gaz dans une pompe de Geissler et l'ai refoulé dans le ballon de Chancel, préalablement évacué. La détermination de la densité m'a donné comme valeur de cette constante physique 4.22, correspondant au poids moléculaire 121.47.

La combustion du gaz m'a conduit aux résultats suivants :

0gr9834 de substance m'ont donné 0gr3567 CO_2,
soit 0gr09728 C ou 9.82 °/o. Pas d'eau.

La teneur en carbone et la densité conduisent à la formule CCl_2Fl_2. (P. M = 121.)

L'action du chlore sur l'alcool bifluoré provoque donc la destruction partielle de la molécule, mais cette réaction est tout à fait secondaire. Elle doit donner naissance à de l'anhydride carbonique si elle se fait d'après le schéma

$$CHFl_2CH_2OH + H_2O + 4Cl_2 = CCl_2Fl_2 + CO_2 + CHCl$$

et exige l'intervention de l'eau.

Digitized by Google

Je crois plutôt que son origine est autre. Il n'est pas douteux que, dans le cours de la chloruration, il a dû se former transitoirement une aldéhyde fluochlorée, laquelle a pu se condenser pour former en présence du chlore une chloralide.

$$\begin{array}{l} CClFl_2 \\ | \\ HC = O \\ + H - C = O \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CClFl_2 \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{l} CClFl_2 \\ | \\ ClC - OH \\ | \\ ClC - OH \\ | \\ CClFl_2 \end{array} + 2HCl. \begin{array}{l} CClFl_2 \\ | \\ ClC - OH \\ | \\ ClC - OH \\ | \\ CClFl_2 \end{array} + \overset{H}{O}C - CClFl_2 = \begin{array}{l} CClFl_2 \\ | \\ ClC - O \\ | \\ ClC - O \\ | \\ CClFl_2 \end{array} \Big\rangle \overset{H}{C} - CClFl_2 + H_2O.$$

Cette chloralide, sous l'action du chlore, se dédoublerait ensuite en CCl_2Fl_2 et en une chloralide

$$\begin{array}{l} CClFl_2 \\ | \\ ClC - O \\ | \\ Cl_2C - O \end{array} \Big\rangle CH - CClFl_2.$$

Ce qui me pousse à admettre cette interprétation, c'est la formation d'une petite quantité d'un corps bouillant vers 170°, que je n'ai pu purifier, mais qui a une odeur rappelant absolument celle de la chloralide.

Je n'ignore pas tout ce qu'il y a d'hypothétique dans cette explication de la formation du dichlorfluorméthane. Si l'alcool bifluoré pouvait être obtenu aisément en grandes quantités, il serait possible d'étudier avec plus de précision les produits secondaires de la chloruration, étude à laquelle j'ai dû renoncer provisoirement.

Si on laisse de côté la formation du difluordichlorméthane, on reconnaît que la chloruration poussée à fond

Digitized by Google

de l'alcool bifluoré se fait essentiellement selon l'équation

$$CHFl_2CH_2OH + 3Cl_2 = CClFl_2 - COCl + 4HCl.$$

Une molécule-gramme d'alcool devrait fournir 147 gr. de chlorure de difluorchloracétyle, polymérisé ou non. Le contenu du ballon à la fin de l'opération ne pesait plus que 73 grammes; le rendement serait donc inférieur de moitié au rendement théorique.

Il n'en est pas ainsi. Dans le cours de l'opération, le chlorure de difluorchloracétyle est entraîné par l'acide chlorhydrique et le chlore en excès, et il est fixé par l'eau du flacon laveur.

Le contenu de celui-ci a été neutralisé exactement par le carbonate de sodium. Après avoir filtré le chlorure de sodium qui s'était séparé partiellement, j'ai évaporé la solution dans le vide.

Le résidu salin fut repris par l'alcool absolu bouillant.

L'évaporation de la solution alcoolique me fournit 42 grammes de difluorchloracétate de sodium brut, que j'ai purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzol.

Cette méthode constitue un excellent procédé d'obtention de difluorchloracétate de sodium pur, lequel est tellement soluble dans l'alcool, et même dans un mélange d'alcool et d'éther, qu'il est difficile à isoler en beaux cristaux. Mais si l'on ajoute à la solution alcoolique deux fois son volume de benzol, on précipite toutes les impuretés.

En plaçant ensuite la dissolution dans un exsiccateur à acide sulfurique, celui-ci enlève peu à peu l'alcool, et

Digitized by Google

le sel insoluble dans le benzol pur cristallise en magnifiques tables transparentes.

Le sel de sodium a été analysé.

0gr6832 de substance ont fourni 0gr3210 Na_2SO_4,
soit 0gr10399 Na ou 15.22 °/o;

Calculé pour $CClFl_2CO_2Na$: 15.09 °/o.

42 grammes de difluorchloracétate de sodium correspondent à environ 40 grammes de chlorure d'acide; le rendement en ce dernier atteint donc approximativement 113 grammes dans l'expérience que j'ai décrite, soit 80 °/o du rendement théorique, et la chloruration de l'alcool bifluoré constitue, malgré le temps qu'elle exige, la meilleure méthode de préparation de l'acide difluorchloracétique.

En résumé, la chloruration de l'alcool bifluoré, poussée jusqu'à refus, donne presque exclusivement du chlorure de difluorchloracétyle; une minime quantité de l'alcool est transformée en dichlordifluorméthane, dont la production s'accompagne probablement de celle d'une chloralide fluochlorée.

La formation du chlorure d'acide est précédée probablement de celle d'une aldéhyde, dont l'hydrogène fonctionnel est substitué à son tour par un atome de chlore. La production du polymère résulterait alors de la chloruration d'un méta- ou d'un parafluochloral ($CClFl_2COH$) formé aux dépens de l'aldéhyde primitive.

La réaction diffère donc de celle qui se fait dans la chloruration de l'alcool éthylique. Ici l'action du chlore s'arrête essentiellement à la production du chloral ou des acétals correspondants; la production d'acide trichloracé-

Digitized by Google

tique ou de ses dérivés est tout à fait secondaire. On sait qu'il se produit en même temps des quantités importantes de chlorure d'éthyle.

Si la chloruration de l'alcool bifluoré se réalisait d'après le même mécanisme, il devrait apparaître à un moment donné un acétal fluoré que l'acide chlorhydrique dédoublerait en difluorchloréthane $CClH_2 - CHFl_2$. Un tel corps devrait bouillir vers 28°. J'aurais dû le retrouver soit à côté du dichlordifluorméthane, soit dans le chlorure de difluoracétyle brut.

La marche différente de la chloruration me paraît due à l'extrême mobilité de l'hydrogène aldéhydique dans l'aldéhyde bifluorée.

J'ai signalé jadis les résultats négatifs des recherches que j'avais tentées en vue d'obtenir ce corps. De nombreux essais infructueux que j'ai tentés depuis n'ont fait que me démontrer davantage l'instabilité de ce composé vis-à-vis des agents oxydants.

J'ai chaque fois constaté que, même lorsqu'on opère avec de grands excès d'alcool et en mitigeant le plus possible l'action de l'agent oxydant, l'aldéhyde qui devait se produire est immédiatement transformée en acide, l'hydrogène aldéhydique étant substitué par l'hydroxyle, et cette réaction se fait incomparablement plus vite que l'oxydation de l'alcool.

Le même fait se présente lorsque, au lieu d'oxygène, c'est le chlore qui attaque la molécule d'alcool, l'aldéhyde formée passant presque instantanément à l'état de chlorure d'acide, sans qu'il soit possible de l'isoler.

J'ai constaté, en effet, que dans une chloruration incomplète il se forme, à côté de chlorure de difluorchloracétyle,

Digitized by Google

non pas une aldéhyde, mais du chlorure de difluoracétyle et, probablement, un polymère de ce dernier bouillant vers 114°. J'ai obtenu en effet, par l'action de l'eau sur les produits de la réaction et neutralisation du liquide par la potasse, un mélange de difluoracétate et de chlordifluoracétate de potassium.

L'aldéhyde bifluorée, produit initial de l'action du chlore, passe donc à l'état de chlorure d'acide avant de pouvoir donner soit un acétal, soit un fluochloral.

Le fluor semble avoir sur l'hydrogène aldéhydique une influence analogue à celle que j'ai eu l'occasion de reconnaître à maintes reprises sur l'hydrogène du chaînon CO.OH : il augmente notablement son aptitude réactionnelle.

Dans l'interprétation que j'ai donnée de la formation du chlorure de difluorchloracétyle polymérisée, j'ai admis la formation transitoire d'une paraldéhyde fluorée, et non pas la polymérisation directe du chlorure $CClFl_2$ COCl. Je n'ai en effet pas pu constater jusqu'à présent que ce dernier ait une tendance à la polymérisation.

Je compte poursuivre l'étude de la chloruration de l'alcool bifluoré lorsque les beaux jours seront revenus ; mais j'ai tenu à communiquer dès à présent à l'Académie les résultats intéressants auxquels je suis arrivé.

Laboratoire de chimie générale de l'Université de Gand. Gand, le 1er mars 1907.

—

Digitized by Google

Sur une transformation arguésienne dans l'espace; par L. Godeaux, étudiant à l'École des mines de Mons.

1. Dans un mémoire (*), Saltel étudie la transformation suivante :

On donne, dans un même plan, un pôle P et deux coniques S, S′ qui se coupent en quatre points A, B, C, D. A un point quelconque M du plan, on fait correspondre son conjugué M′ dans l'involution déterminée par les deux couples de points où la droite PM rencontre S et S′. Chacun des points M et M′ est dit l'*arguésien* de l'autre.

Lorsque M décrit une droite quelconque, M′ décrit une cubique dont A, B, C, D sont des points simples et P un point double. Cette cubique se décompose en une droite et une conique si le pôle P se trouve sur l'un des côtés du quadrilatère ABCD.

2. La transformation (MM′) peut être étendue à l'espace.

Considérons deux quadriques Q, Q′ représentées par les équations

$$a_x^2 = 0, \quad b_x^2 = 0,$$

et se coupant suivant une quartique gauche Σ.

Pour abréger le langage, nous dirons que deux points

(*) *Sur l'application de la transformation arguésienne à la génération des courbes et des surfaces géométriques.* 1870. (MÉM. IN-8° DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXII, publié en 1872.)

Digitized by Google

M, M′ sont *associés* par rapport à Q et Q′ (ou par rapport au faisceau [Q, Q′]), lorsqu'ils sont conjugués dans l'involution déterminée par les couples de points de rencontre de la droite MM′ avec les deux quadriques Q, Q′. D'après un théorème connu, ces points sont sur une quadrique du faisceau [Q, Q′]; par suite. les coordonnées (y_1, y_2, y_3, y_4,) (x_1, x_2, x_3, x_4) des points M et M′ vérifient l'équation

$$a_x^2 b_y^2 - a_y^2 b_x^2 b = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Saltel a déjà étudié la transformation (M,M′) lorsque la droite MM′ est assujettie à passer par un point fixe P(α_1, α_2, α_3, α_4); nous n'en indiquerons ici que les formules générales.

Les coordonnées de M′ étant de la forme

$$x_i \equiv m\alpha_i + ny_i,$$

on aura

$$(ma_\alpha + na_y)^2 b_y^2 - (mb_\alpha + nb_y)^2 a_y^2 0,$$

équation qui se réduit à

$$m^2(a_\alpha^2 b_y^2 - a_y^2 b_\alpha^2) + 2mn.(a_\alpha a_y b_y^2 - b_\alpha b_y a_y^2) = 0.$$

On peut donc prendre

$$m = 2(b_\alpha b_y a_y^2 - a_\alpha a_y b_y^2),\ n = a_\alpha^2 b_y^2 - a_y^2 b_\alpha^2;$$

par conséquent,

$$x_i \equiv 2\alpha_i (b_\alpha b_y a_y^2 - a_\alpha a_y b_y^2) + y_i (a_\alpha^2 b_y^2 - a_y^2 b_\alpha^2), \quad . \quad (2)$$

et inversement

$$y_i \equiv 2\alpha_i (b_\alpha b_x a_x^2 - a_\alpha a_x b_x^2) + x_i (a_\alpha^2 b_x^2 - a_x^2 b_\alpha^2). \quad . \quad (3)$$

Digitized by Google

Lorsque le point M décrit un plan $A_x = 0$, le point M′ décrit la surface du troisième ordre

$$2A_\alpha (b_\alpha b_x a_x^2 - a_\alpha a_x b_x^2) + A_x (a_\alpha^2 b_x^2 - a_x^2 b_\alpha^2) = 0.$$

3. Donnons-nous maintenant, outre les quadriques Q et Q′, deux droites

$$d \begin{cases} u_x = 0, \\ v_x = 0, \end{cases} \qquad d' \begin{cases} u'_x = 0, \\ v'_x = 0, \end{cases}$$

et assujettissons la droite MM′ à s'appuyer constamment sur les droites d et d'.

Si P $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4)$ est le point de rencontre des droites MM′ et d', on peut encore écrire les formules (2) et (3). En exprimant que le point P est situé sur la droite d' et dans le plan dM, on trouve

$$u'_\alpha = 0, \quad v'_\alpha = 0, \quad u_\alpha v_y - v_\alpha u_y = 0, \quad . \quad . \quad (4)$$

Des équations (4), on conclut que $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ sont proportionnels aux mineurs relatifs à la première colonne du déterminant :

$$\begin{vmatrix} 1 & u'_1 & v'_1 & u_1 v_y - v_1 u_y \\ 1 & u'_2 & v'_2 & u_2 v_y - v_2 u_y \\ 1 & u'_3 & v'_3 & u_3 v_y - v_3 u_y \\ 1 & u'_4 & v'_4 & u_4 v_y - v_4 u_y \end{vmatrix};$$

par suite, les symboles a_α, b_α peuvent être remplacés par

$$\begin{vmatrix} a_1 & u'_1 & v'_1 & u_1 v_y - v_1 u_y \\ a_2 & u'_2 & y'_2 & u_2 v_y - v_2 u_y \\ a_3 & u'_3 & v'_3 & u_3 v_y - v_3 u_y \\ a_4 & u'_4 & v'_4 & u_4 v_y - v_4 u_y \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} b_1 & u'_1 & v'_1 & u_1 v_y - v_1 u_y \\ b_2 & u'_2 & v'_2 & u_2 v_y - v_2 u_y \\ b_3 & u'_3 & v'_3 & u_3 v_y - v_3 u_y \\ b_4 & u'_4 & v'_4 & u_4 v_y - v_4 u_y \end{vmatrix}.$$

Digitized by Google

En substituant les valeurs de α_i, a_α, b_α dans les formules (2), on voit que les x_i sont des fonctions du cinquième degré en y_i; par analogie, les y_i sont des fonctions du même degré en x_i.

Un plan quelconque π se transforme maintenant en une surface du cinquième ordre que nous désignerons dans la suite par S_5.

4. Tout plan λ passant par la droite d rencontre d' en un point γ et π suivant une droite c. La transformée arguésienne de cette droite c, le point γ étant pris comme pôle, est une cubique plane ayant un point double en γ et passant par les quatre points d'intersection du plan λ avec la quartique gauche Σ. Nous pouvons dire que le lieu des cubiques planes dont les plans passent par une droite d, qui ont quatre points simples sur une quartique gauche Σ, un point double sur une droite d' et qui sont les arguésiennes de droites du plan π, est une surface du cinquième ordre.

On établirait une seconde génération de la surface S_5 au moyen de cubiques planes en considérant les plans du faisceau ayant d' comme axe.

De ces deux générations, il résulte que les droites d et d' sont des droites doubles de la surface S_5 et que la quartique gauche Σ appartient à cette surface.

5. Les huit bisécantes de la quartique Σ s'appuyant sur les droites d et d' appartiennent à la surface S_5, car elles rencontrent S_5 en six points.

Désignons par l_1, l_2, ... l_8 ces bisécantes.

Le plan déterminé par les droites d et l_i rencontre la

Digitized by Google

surface S_5 suivant une conique ϵ_i. Le plan passant par les droites d' et l_i rencontre également la surface S_5 suivant une conique ϵ'.

Nous découvrons ainsi huit droites simples et seize coniques appartenant à la surface S_5.

6. Désignons par D et D′ les points où les droites d et d' rencontrent le plan π.

La droite DD′ appartient à la surface, car l'arguésien d'un point quelconque de cette droite est situé sur elle-même.

Le plan mené par la droite d et le point D′ rencontre encore la surface suivant une conique δ.

De même le plan déterminé par la droite d' et le point D rencontre la surface suivant une autre conique δ'.

7. Soient A_1, A_2, A_3, A_4 les quatre points communs au plan π et à la quartique gauche Σ.

Le plan (d, A_i) rencontre la droite d' au point B_i. La droite A_iB_i appartient à la surface (*) et le reste de l'intersection du plan considéré avec la surface est une conique β_i.

De même le plan (d', A_i) a en commun avec la surface S_5, outre la droite d', la droite A_iB_i et une conique β'.

Nous nous trouvons donc en présence de quatre droites et de huit coniques appartenant à la surface S_5.

8. Nous allons donner une application des résultats trouvés ci-dessus.

(*) SALTEL, *loc. cit.*

Digitized by Google

Soit à déterminer la classe de l'enveloppe des plans contenant les cubiques planes ayant un point double sur une droite d, quatre points simples sur une quartique gauche Σ, intersection des quadriques Q, Q′ et trois autres points simples sur une cubique gauche unicursale C_3.

Pour cela, recherchons le nombre de plans contenant des cubiques du système et passant par une droite quelconque d' de l'espace.

Les surfaces S_5 correspondant aux plans d'une gerbe L dans la transformation (Q, Q′, d, d') marquent sur la cubique gauche des points d'une I_2^{15}.

Les plans passant par d' marquent sur C_3 une I_1^3.

Les groupes de trois points communs à ces involutions sont au nombre de

$$\binom{15-2}{1}\binom{3-1}{2}=13.$$

En remarquant que la transformée du plan de la gerbe L passant par d dégénère, on trouve pour la classe de l'enveloppe cherchée le nombre 12.

En terminant, nous remercions M. Neuberg des conseils dont il nous a honoré pour la rédaction définitive de ce travail.

Mons, 12 janvier 1907.

—

Digitized by Google

Observations sur le sélénium (1); par MM. Oechsner de Coninck, professeur, et Raynaud, préparateur à l'Université de Montpellier.

Nous avons traité une solution aqueuse, moyennement concentrée, d'acide sélénieux par une solution saturée, à la température ordinaire, de gaz sulfureux. Le sélénium s'est précipité; la liqueur a été exposée à la lumière diffuse. Or, une partie du sélénium, brun-rouge, déposé a pris peu à peu une teinte franchement métallique et s'est transformée en paillettes cristallines, grises, douées d'un bel éclat; cette dernière transformation a été nettement et visiblement favorisée par les radiations solaires. Une autre partie du sélénium déposé est restée amorphe, n'a pas changé de coloration et n'a fait que subir une certaine agglomération pendant la première quinzaine qui a suivi la précipitation.

Les observations, commencées en novembre, ont été poursuivies jusqu'à ce jour (3 avril), et depuis deux mois environ, les choses sont restées telles que nous venons de les décrire.

Nous pensons donc être autorisés à conclure que dans la précipitation de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux, il se produit, au moins, deux variétés de sélénium, l'une capable de cristalliser, l'autre demeurant amorphe.

---

(1) Institut de chimie générale. Montpellier.

Digitized by Google

COMITÉ SECRET.

La Classe prend communication de la liste des candidats aux places vacantes présentés par la Section des sciences mathématiques et physiques.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Chalon (*Jean*). Évolution de la terre et de l'homme. Gand, 1907 ; in-8° (94 p.).

Ertborn (*le baron O. van*). La suppression du tunnel de Braine-le-Comte et les sables boulants. Bruxelles, 1907 ; extr. in-8° (8 p.).

— Le forage de Wavre-Notre-Dame. Résultat important obtenu par les grands diagrammes. — Notes diverses. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (6 p.).

Philippot (*H.*). Étude du micromètre du cercle méridien de Repsold. Bruxelles, 1907 ; extr. in-4° (27 p.).

De Donder (*Th.*). Sur les formes différentielles M-linéaires. Rome, 1907 ; extr. in-8° (5 p.).

Meunier (*Fernand*). Contribution à la faune des Mycetophilidae du copal récent de Zanzibar et de Madagascar. Paris, 1907 ; extr. in-8° (7 p.).

Monier (*Marcel*). Recherches expérimentales sur le ferment de *Phœnix dactylifera* comme contribution à l'étude de la fermenthérapie. Anvers, 1907; in-8° (16 p.).

Digitized by Google

BRUXELLES. *Institut botanique.* Recueil publié par L. Errera, tomes I, II et VI.

— *Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie.* Célébration du deuxième décennaire et manifestation Ernest van den Broeck : 16 février 1907.

Congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux, tenu à Bruxelles, au Palais des Académies, du 3 au 8 septembre 1906 : Comptes rendus des délibérations du IVe Congrès. 1906; in-8°.

MONS. *Société des sciences, des arts et des lettres.* Mémoires, tome VIII, 1906.

—

VIENNE. *Zoologisch-botanische Gesellschaft.* Verhandlungen, 1906.

— *K. u. K. Militär geographisches Institut.* Die Ergebnisse der Triangulierungen, Band IV. 1906.

COLMAR. *Naturhistorische Gesellschaft.* Mitteilungen, 1905-1906.

—

Pickering (*Edw.*). Oration on the aims of an astronomer. Cambridge, 1906; extr. in-8° (10 p.).

— An international southern telescope. Philadelphie 1906; extr. in-8° (10 p.).

See (*T.-J.-J.*). The cause of earthquakes, mountain formation and kindred phenomena connected with the physics of the earth. Philadelphie, 1907; in-8° (130 p.).

—

Digitized by Google

FRANCE.

Rutherford (*E.*). Vitesse et énergie des particules α des substances radioactives. Paris, 1906; extr. in-4° (4 p.).

ARRAS. *Académie des sciences*. Mémoires, tome XXXVII, 1906.

BORDEAUX. *Académie*. Actes, 66e année, 1904.

— *Société linnéenne*. Actes, tome X, 1905.

CAEN. *Société linnéenne*. Bulletin, 1905.

DIJON. *Académie des sciences*. Mémoires, tome X, 1905-1906.

PARIS. *Académie des sciences*. Observations faites à l'Observatoire d'Abbadia, tome IV, 1906; in-4°.

— *Musée Guimet*. Annales. Bibliothèques d'études, tome XII : Bod-Youl ou Tibet. (Le Paradis des moines.) 1906.

— *Observatoire d'astronomie physique*. Annales, tome III, 1er fascicule, 1906; in-4°.

— *Société zoologique*. Mémoires, tome XVIII, 1905.

—

LE CAP. *Geological Commission*. Geological map of the Colony of the Cape of Good Hope, sheet 2, 4 and 45, 1907; 3 f. in-plano.

SYDNEY. *Royal Society*. Journal and Proceedings, vol. XXXIX, 1905.

British Association for the advancement of science. Report of the 76th meeting. York, 1906.

—

Digitized by Google

ACIREALE. *R. Accademia di scienze, lettere ed arti.* Rendiconti e memorie, 1904-1905.

MILAN. *Fondazione scientifica Cagnola.* Atti, volume XX, 1904-1905.

NAPLES. *Accademia Pontaniana.* Atti, volume 36, 1906.

—

DELFT. *Technische Hoogeschool.* Over de exhaust-werking bij locomotiven (F.-C. Huygen), 1907; in-8° (3 bijlagen).

BATAVIA. *Koninkl. Observatorium.* Regenwaarnemingen in Nederlandsch Indië, 1905. — Observations, vol. XXVII, 1904.

MIDDELBOURG. *Genootschap van Wetenschappen.* Verslag over 1893-1902. — Archief, 1906.

— De uitvinding der verrekijkers. Eene bijdrage tot de beschavingsgeschiedenis, door C. De Waard, 1906.

—

GENÈVE. *Société de physique et d'histoire naturelle.* Mémoires. Volume 35, fascicules 1 et 2, 1905-1906.

— OEuvres complètes de J.-C. Galissard de Marignac, publiées hors série sous les auspices de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, par E. Ador, tomes I et II, 1840-1887. Paris-Genève, 1906; 2 vol. in-4°.

— *Schweizerische Naturforschende Gesellschaft.* Verhandlungen der 87. Jahres-Versammlung in Luzern, 1905.

SAINT-GALL. *Naturwissenschaftliche Gesellschaft.* Jahrbuch, 1905.

NEUCHATEL. *Société des sciences naturelles.* Bulletin, tome XXXII, 1903-1904.

Digitized by Google

BERNE. *Naturforschende Gesellschaft*. Mitteilungen, 1905.

BALE. *Naturforschende Gesellschaft*. Verhandlungen, 1906.

—

COPENHAGUE. *Conseil permanent international pour l'exploration de la mer*. Publications de circonstance. N° 35 : Description d'un sondeur-collecteur et remarques sur le prélèvement d'échantillons du fond de la mer. (Gustave Gilson), 1906. N° 36 : Fortgesetzte Strommessungsversuche in der Nordsee.

— *Institut météorologique*. Annales de l'Observatoire magnétique. Variations du champ magnétique horizontal (1892-1900). — Annuaire pour 1903, 1904, 1905.

GOTHEMBOURG. *Kungl. Vetenskaps Samhalle*. Handlingar, VII, VIII, IX, 1904-1906.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 13 avril 1907.*

MM. Van der Mensbrugghe et Spring promus au grade de commandeur de l'Ordre de Léopold; MM. Gilkinet, Terby, Charles Lagrange, Léon Fredericq et Rutot, promus au grade d'officier; MM. Delacre, Cesàro et Lohest nommés chevaliers; M. Henry nommé grand-officier de l'Ordre de la Couronne de Roumanie (félicitations, applaudissements et remerciements). 236

Correspondance.

Mort de M. Marcelin Berthelot (lettre de condoléance à son fils René et remerciements de la famille pour l'hommage rendu à la mémoire du défunt). — Monument à élever à Théodore Schwann, ancien associé de la Classe. — Centième anniversaire de la Société géologique de Londres (M. Mourlon délégué au congrès qui se tiendra à cette occasion). — Ouvrages offerts. — Billets cachetés déposés par M. De Donder et annulés à la demande de l'auteur. — Travaux manuscrits à l'examen 237

Association internationale des Académies.

Rapport sur la proposition de faire nommer, par l'Association internationale des Académies, une Commission spéciale chargée d'examiner le système proposé par M. de Torres y Quevedo pour la description des machines; par M. J. Massau . . . 239

Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale; par M. Mourlon appuyé par MM. Mansion et Massau 242

Considérations sur le même sujet; par M. L. Fredericq appuyé par M. Gilkinet 246

Vote de la Classe sur cette question. 248

Digitized by Google

Prix Théophile Gluge.

Rapport de MM. L. Fredericq, Masius et Willem (prix en partage décerné à MM. les Drs Zunz et Falloise) 248, 254

Rapports.

Rapports de MM. Massau, Van der Mensbrugghe et De Heen (Théorie de la propagation des ondes liquides dans les tuyaux élastiques; par Maurice Alliaume) 254, 257
Rapports de MM. Lohest, Malaise et Mourlon (sur le gisement et l'origine des roches métamorphiques de la région de Bastogne; par X. Stainier). 257, 272, 273
Rapport de M. Neuberg (sur une transformation arguésienne dans l'espace; par L. Godeaux) 279
Rapports de MM. W. Spring et Henry (sur la chloruration de l'alcool bifluoré; par F. Swarts) 281
Rapport de M. W. Spring (observations sur le sélénium; par MM. Oechsner de Coninck et Raynaud) 285

Communications et lectures.

Observations au sujet de certains éthers acétiques ; par L. Henry. *ib.*
Contribution à l'étude des minéraux; par G. Cesàro 313
Sur la chloruration de l'alcool bifluoré; par Fréd. Swarts . . 339
Sur une transformation arguésienne dans l'espace; par L. Godeaux 359
Observations sur le sélénium; par MM. Oechsner de Coninck et Raynaud 365

Comité secret

Liste des candidatures aux places vacantes 366

Liste des ouvrages présentés. . . . . *ib.*

Digitized by Google

OCT 12 1907

161

S-Ed-(

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 5

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112

1907

Digitized by Google

Digitized by Google

OCT 1 1907

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 5

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 7 mai 1907.

M. C. Le Paige, directeur.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. J. Fraipont, *vice-directeur;* Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, V. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, Aug. Lameere et G. Cesàro, *membres;* de la Vallée Poussin, A. Demoulin et Victor Willem, *correspondants.*

M. Louis Henry, indisposé, motive son absence.

Digitized by Google

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique adresse une ampliation avec annexe (règlement) de l'arrêté royal du 8 avril qui accepte, pour l'Académie, conformément aux articles 910 et 937 du Code civil, la somme de 15,000 francs, montant de la souscription pour la fondation du prix Émile Laurent. (Voir ci-après le règlement.)

M. le Secrétaire perpétuel dépose en même temps, sur le bureau, l'extrait d'inscription au grand-livre de la Dette publique, rente 3 °/₀, 1re série, n° 12692, du capital nominal précité, portant comme intérêts annuels, à partir du 1er janvier dernier, la somme de 450 francs.

— La Classe accepte le dépôt dans les archives d'un billet cacheté (π) de M. Ch. Lagrange, portant le timbre postal du 30 avril.

— M. Delacre remercie par écrit pour les félicitations que la Classe lui a adressées au sujet de sa nomination de chevalier de l'Ordre de Léopold.

— MM. Zunz et Falloise remercient pour le prix Théophile Gluge qui leur a été décerné en partage.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Les recherches houillères en Flandre. Les eaux minérales d'Ostende;* par le baron O. van Ertborn;

2° *Phénomènes d'élasticité dans les liquides en rotation;* par E. Lagrange.

— Remerciements.

Digitized by Google

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Sur une forme nouvelle de l'anatase observée à Nil-Saint-Vincent (Brabant);* par W. Prinz, professeur à l'Université de Bruxelles. — Commissaires : MM. Cesàro et Malaise;

2° *Sur le nombre de bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire;* par L. Godeaux, étudiant à Mons. — Commissaire : M. Neuberg.

PRIX ÉMILE LAURENT

(Première période : 1907-1908.)

Un prix biennal de 900 francs (1) est décerné alternativement :

1° A l'auteur belge ou aux auteurs belges du meilleur travail relatif à *l'étude de la flore ou des productions végétales de l'État Indépendant du Congo* (y compris les travaux d'anatomie et de physiologie des plantes congolaises);

2° A l'auteur belge ou aux auteurs belges du meilleur travail relatif à la *botanique,* y compris ses applications agricoles et horticoles (à l'exclusion des travaux visés par le 1°).

Les ouvrages présentés peuvent être manuscrits ou imprimés.

Les ouvrages imprimés doivent avoir été publiés pendant les quatre années qui précèdent la clôture de la période du concours.

---

(1) Sauf variations résultant de modifications du capital ou du taux de l'intérêt.

Digitized by Google

Les manuscrits seront signés. Le prix remporté par un travail manuscrit ne sera délivré que contre la présentation, dans le délai maximum d'un an à dater du jour de la proclamation des résultats du concours, d'un premier exemplaire imprimé, conforme au manuscrit couronné.

Le jury pourra toujours, s'il le juge convenable, diviser le prix en deux parties égales ou inégales.

Dans le cas où le prix ne serait pas décerné, le montant servira à augmenter le capital.

Les résultats du concours seront proclamés dans la séance publique annuelle de la Classe des sciences.

La première période de ce concours (*flore et productions végétales du Congo*), ouverte le 1er janvier 1907, sera close le 31 décembre 1908.

Seuls les ouvrages écrits en français (1), portant la mention « concours pour le prix Émile Laurent » et adressés (franc de port) à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie royale de Belgique, au Palais des Académies, à Bruxelles, avant la date de clôture de chaque période, seront admis à concourir.

RAPPORTS.

Une congruence linéaire de cubiques gauches;
par M. Stuyvaert.

Rapport de M. A. Demoulin, premier commissaire

« La première étude d'ensemble sur les congruences de courbes algébriques gauches est due à M. Veneroni,

(1) L'usage du latin est admis pour les travaux de systématique.

Digitized by Google

qui a recherché pour des courbes d'ordres et de genres donnés, les congruences dont la classe et l'ordre sont 0, 1, ... Appliquant ses résultats aux cubiques gauches, M. Veneroni a indiqué deux congruences de premier ordre et de première classe.

De son côté, M. Stuyvaert (1) a étudié les congruences de cubiques gauches en les définissant par l'évanouissement d'une matrice de six formes linéaires quaternaires, les coefficients de ces formes étant fonctions de deux paramètres. Se limitant au cas où ces paramètres entrent dans les diverses formes au premier degré tout au plus, il a obtenu six congruences de premier ordre parmi lesquelles figurent les deux systèmes indiqués par M. Veneroni.

L'étude approfondie d'une de ces congruences fait l'objet du travail qui nous est soumis. Cette congruence, que l'auteur désigne par la lettre Γ, est précisément un des systèmes de M. Veneroni et est caractérisée par le fait que les paramètres ne figurent que dans une ligne de la matrice représentative. Elle admet comme cas particuliers tous les systèmes dont on possède jusqu'à présent des études plus ou moins complètes : gerbes de cubiques par cinq points (Reye), gerbes de cubiques ayant même tétraèdre d'osculation (R. Sturm), gerbes de cubiques ayant en commun deux points et trois bisécantes (Stuyvaert).

Les cubiques de la congruence Γ passent par un point fixe et s'appuient, chacune en huit points, sur une sextique gauche C_6. La théorie de cette courbe a été faite par M. Schur. M. Stuyvaert en reprend les points principaux qu'il traite par l'Analyse.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, novembre 1905.

Digitized by Google

Les cubiques dégénérées de la congruence Γ engendrent la surface des trisécantes de C_6 accompagnée d'une surface du dixième ordre.

Les cubiques de Γ qui s'appuient sur une droite xy engendrent une surface de neuvième ordre ayant pour lignes doubles la sextique C_6 et la cubique de Γ, qui a xy pour bisécante. Cette cubique est unique, la congruence Γ étant de première classe. Toutefois, il existe une double infinité de bisécantes sécantes singulières, c'est-à-dire de droites qui sont bisécantes d'une infinité de cubiques.

L'auteur étudie encore en détail, notamment, le complexe des tangentes de la congruence; le lieu des conjugués d'un point quelconque par rapport aux courbes du système; le système focal auquel donne naissance la congruence Γ quand on fait correspondre, à chaque point de l'espace, le point osculateur à la cubique passant par ce point; les ternes de points où les cubiques de la congruence percent un plan.

Toutes les démonstrations sont basées systématiquement sur la théorie de l'élimination et les propriétés des matrices.

En résumé, les résultats obtenus par M. Stuyvaert sont nombreux et intéressants; l'auteur a fait preuve, une fois de plus, d'une grande habileté analytique.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'insertion du travail de M. Stuyvaert au *Bulletin* de la séance. »

M. Neuberg, second commissaire, déclarant se rallier à ces conclusions, elles sont adoptées par la Classe.

—

Digitized by Google

Sur l'invariantologie des cubiques gauches;
par M. Stuyvaert.

Rapport de M. A. Demoulin, premier commissaire.

« L'auteur estime, avec raison, que l'invariantologie d'une figure géométrique n'a de sens que si l'on a choisi une définition précise de la figure en question et des dégénérescences que l'on veut admettre, de façon à pouvoir lui appliquer dans tous les cas une même représentation algébrique. Pour lui, la cubique gauche est l'intersection partielle de deux quadriques ayant une droite commune; elle peut dégénérer en une droite et une conique, en trois droites, etc. Il prouve alors assez longuement que la représentation adéquate à cette définition est l'évanouissement d'une matrice de six formes linéaires, représentation dont il a déjà fait usage à différentes reprises.

La cubique ainsi définie ne peut avoir qu'un seul invariant qui se présente sous forme de déterminant. M. Stuyvaert le calcule de plusieurs manières. Cet invariant s'évanouit quand la cubique dégénère en une droite et une conique, et l'auteur détermine, dans ce cas, l'équation du plan de la conique, les équations de la droite et celles de la conique, les coordonnées de leur point commun.

Ensuite, l'auteur établit quelques formes covariantes : les équations d'une bisécante issue d'un point donné; l'équation du cône perspectif à la courbe et de sommet donné; l'équation tangentielle de la cubique; l'équation ponctuelle et les équations tangentielles de la dévelop-

Digitized by Google

pable osculatrice, et enfin, la forme mixte qui représente le système focal défini par la cubique.

Ce nouveau travail de M. Stuyvaert présente un vif intérêt; aussi ai-je l'honneur d'en proposer l'insertion dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Neuberg, second commissaire, déclarant se rallier avec plaisir à ces conclusions, elles sont adoptées par la Classe.

Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux; par Oct. Dony-Hénault et Mlle J. Van Duuren.

(Travail de l'Institut Solvay.)

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« Les physiologistes admettent en général que l'oxydation du combustible organique (graisses, hydrocarbonés, albuminoïdes) dans nos tissus est réalisée grâce à l'intervention d'enzymes spéciaux, les *oxydases*. Ce sont principalement les expériences de Schmiedeberg et de Jaquet sur l'oxydation de l'aldéhyde salicylique (et de l'alcool benzylique) par les extraits de tissu qui ont fait admettre dans ceux-ci l'existence de ferments d'oxydation.

Les auteurs du travail soumis à notre appréciation ont remis en doute cette notion quasi classique. Ils ont fait la critique des procédés de dosage de l'acide salicylique employés dans ces recherches et montré que ces procédés laissaient tous beaucoup à désirer. Ils ont pré-

Digitized by Google

cisé les conditions d'exactitude du procédé d'Elion, qui consiste à doser l'acide salicylique après l'avoir transformé en *bromphénol* que l'on pèse ; ils ont appliqué ce procédé à l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par l'extrait de foie de veau, obtenu par macération dans une solution de fluorure de sodium à 0.65 %. Ils ont constaté que les particularités présentées ici par le processus d'oxydation n'indiquent nullement qu'il s'agit d'une fermentation ; cette oxydation *in vitro* d'une substance étrangère à l'organisme, c'est-à-dire d'un *substratum fictif*, ne saurait d'ailleurs, selon eux, être assimilée à l'oxydation normale du combustible organique dans les tissus vivants.

En effet, l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par l'extrait de foie de veau est plus active dans le vide ou en présence d'un courant d'hydrogène qu'au contact de l'air ou de l'oxygène (confirmation du fait signalé par Abelous et Aloy). L'oxydation paraît se faire, non aux dépens d'oxygène libre, mais aux dépens d'une substance oxygénée dissociable, contenue dans l'extrait en quantité limitée. L'influence nuisible des températures élevées que l'on fait valoir en faveur de la nature enzymatique du processus s'expliquerait fort bien, en admettant que ces températures altèrent la substance oxygénée dissociable, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir une enzyme que la chaleur détruirait. Les extraits ne perdent pas complètement d'ailleurs leur activité à la température de l'ébullition ; et après un court chauffage à 80°, ils sont parfois encore assez actifs.

Fait très important, la concentration de l'extrait de foie n'exerce aucune influence sensible sur la vitesse d'oxydation de l'acide salicylique, ce qui est en contra-

Digitized by Google

diction directe avec la loi qui règle la vitesse des actions diastasiques. C'est la concentration de l'aldéhyde salicylique ajoutée qui détermine pour la plus grande part la vitesse de l'oxydation. Celle-ci, assez rapide au début, se ralentit bientôt et atteint un maximum peu élevé (en raison sans doute de la quantité limitée de la substance oxygénée dissociable) qui ne peut être dépassé.

Les auteurs font observer que l'oxydation de l'aldéhyde salicylique dans les extraits de foie est toujours fort minime. Dans beaucoup de leurs expériences, les extraits contenaient de petites quantités d'oxyhémoglobine. Cette oxyhémoglobine a persisté dans les liquides pendant longtemps, sans montrer de dissociation appréciable, malgré la présence d'un excès de substance oxydable, ce qui ne parle pas non plus en faveur de la présence simultanée d'une oxydase.

Les auteurs concluent qu'il n'est pas probable que le phénomène de l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par les extraits d'organes se rattache au mécanisme fondamental de l'oxydation cellulaire. Cette formation d'acide salicylique ne paraît pas due à une action enzymatique.

Quant à la question de savoir si les combustions respiratoires dans les tissus animaux sont réalisées par l'action de ferments oxydants, c'est une hypothèse dont la démonstration est encore à faire.

Le travail de M. Dony-Hénault et de Mlle Van Duuren m'a paru exécuté avec soin : il place sous un jour nouveau une question de grande importance au point de vue de la physiologie générale.

J'ai l'honneur d'en proposer l'insertion dans les publications de l'Académie. Il suffirait d'imprimer en petit

Digitized by Google

texte la partie historique et critique, ainsi que les tableaux d'expériences pour que le travail, qui comprend 71 pages de manuscrit, puisse figurer dans le *Bulletin* de la séance. »

—

Rapport de M. A. Jorissen, deuxième commissaire.

« Les observations développées par les auteurs au sujet de la séparation et du dosage de l'acide salicylique spécialement, sont très judicieuses, et je me joins volontiers au savant premier commissaire pour proposer l'impression du travail de M. Dony-Hénault et de Mlle Van Duuren. »

—

Rapport de M. Willem, troisième commissaire.

« D'accord avec les deux premiers commissaires, M. Willem propose l'impression du travail examiné dans les publications de l'Académie et, si possible, dans le *Bulletin* des séances. »

La Classe décide l'impression de ce travail dans le *Bulletin* de la séance.

—

Sur les relations de 4 points; par Th. De Donder.

Rapport de M. Ch.-J. de la Vallée Poussin, premier commissaire.

« Cette nouvelle note sur la géométrie de M. Th. De Donder se rattache au même point de vue que la précédente, publiée dans le *Bulletin* du mois d'octobre dernier.

Digitized by Google

L'auteur s'inspire à la fois des travaux de De Tilly et de Sophus Lie; seulement il s'agit cette fois de géométrie plane.

D'une part, De Tilly définit un système de géométrie plane par la forme de la relation qui existe entre les distances de quatre points : c'est la *relation de quatre points*, soumise d'ailleurs à certaines conditions générales. — Sophus Lie, d'autre part, définit le système de géométrie par la structure du groupe de déplacements dans l'espace correspondants. Il soumet aussi ce groupe à certaines conditions générales, et comme il trouve tous les groupes qui y satisfont, il découvre aussi tous les systèmes de géométrie possibles *à son point de vue.*

Ce point de vue est plus général que celui de De Tilly, car notre regretté collègue s'impose des conditions supplémentaires de continuité et d'homogénéité, — qui sont bien nécessaires, à notre avis, pour toute géométrie applicable à la physique, — mais dont on peut faire abstraction au point de vue de l'analyse pure.

M. De Donder s'est proposé, en partant du point de vue de Sophus Lie, de tirer, pour chaque système de géométrie, la *relation des quatre points* de la définition du groupe correspondant. Il y arrive par une méthode ingénieuse qui lui fournit la relation des quatre points pour certains systèmes que M. De Tilly aurait écartés. De plus, il obtient, dans le cas euclidien, la relation sous une forme qui s'étend immédiatement à un nombre quelconque de dimensions.

Nous ne dirons pas, pour cela, avec l'auteur, qu'il n'y a pas lieu d'attribuer un rôle privilégié aux relations classiques. Pour celles-ci, les intervalles sont des fonc-

Digitized by Google

tions symétriques des coordonnées qui, dans le domaine réel, ne peuvent s'annuler que par la coïncidence, et nous tenons ce privilège pour très important.

Peu importe d'ailleurs au point de vue de l'analyse pure.

Les résultats de M. De Donder me paraissent intéressants, et j'ai l'honneur d'en proposer la publication dans le *Bulletin* de la séance. »

M. A. Demoulin, second commissaire, se rallie à ces conclusions, qui sont adoptées par la Classe.

—

Observations sur le salicylate de sodium;
par W. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« M. Oechsner de Coninck a déterminé la solubilité dans l'eau du salicylate de sodium, à la température de 10°, ainsi que le poids spécifique de solutions de ce sel à des titres divers. Les résultats obtenus sont consignés dans deux tableaux.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur les butylamines primaires normales hydroxylées et éthyl-oxylées; par Louis Henry, membre de l'Académie.

I.

A la butylamine primaire et normale

$$(H_2N)CH_2 - \underset{\alpha}{CH_2} - \underset{\beta}{CH_2} - \underset{\gamma}{CH_3}$$

correspondent trois dérivés *oxy-éthyliques* $O - C_2H_5$:

$$\alpha \quad (H_2N)CH_2 - \underset{\underset{O\,.\,C_2H_5}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3.$$

$$\beta \quad (H_2N)CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O\,.\,C_2H_5}{|}}{CH} - CH_3.$$

$$\gamma \quad (H_2N)CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O\,.\,C_2H_5}{|}}{CH_2}.$$

Les deux premiers de ces composés sont déjà connus (*); le troisième restait à faire. L'intérêt qu'il présente, sous divers points de vue, l'a fait appeler à l'existence.

(*) Le dérivé α $(NH_2)CH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_2 - CH_3$ bout à 139°-141°. Il résulte de la réaction de l'ammoniaque sur le dérivé chloré correspondant $ClCH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_2 - CH_3$. — S. Bookman, *Berichte*, etc., t. XXVIII, p. 3111, année 1895.

Le dérivé β $(NH_2)CH_2 - CH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_3$ bout à 145°-146°. Il résulte de l'hydrogénation du nitrile éthyl-oxylé correspondant $CN - CH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_3$. — A. Luchmann, *Berichte*, etc., t. XXIX, p. 1425, année 1896. — Voir aussi S. Bookman, mémoire cité plus haut.

Digitized by Google

La « *butylamine oxy-éthylique* bi-primaire » $(H_2N)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(OC_2H_5)$ » s'obtient aisément par l'hydrogénation directe du *nitrile butyrique normal oxy-éthylique* $NC - (CH_2)_2 - CH_2(OC_2H_5)$ (*) par la méthode de Ladenburg. L'opération réductrice étant terminée, on entraîne l'amine formée par un courant de vapeur d'eau, et on la transforme en son chlorhydrate. On chasse l'alcool et l'on concentre cette solution par une distillation suffisamment prolongée. Du résidu aqueux de celle-ci, on expulse la base par la potasse caustique d'abord; l'addition de fragments de K_2CO_3 fondu la fait sortir de sa solution aqueuse sous forme d'une couche huileuse surnageante. On la dessèche à l'aide de fragments de potasse caustique solide.

Sans être intégral, le rendement de cette opération est satisfaisant; on conçoit qu'au milieu de ces manipulations, relativement compliquées, il se perd une certaine quantité du produit.

Je ferai remarquer, en passant, combien la réduction du nitrile oxy-éthylique en C_4, $NC-(CH_2)_2-CH_2(OC_2H_3)$, diffère de celle du composé correspondant en C_2, le *nitrile glycolique oxy-éthylique*, $NC - CH_2(OC_2H_5)$.

Il y a quelques années, un de mes élèves, M. Vekemans, s'est efforcé, en vain, d'obtenir par cette voie l'*éthylamine oxy-éthylique* $(H_2N)CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$, que M. Knorr a fait connaître depuis et a obtenue par une autre méthode (**).

(*) Voir mon mémoire *Sur les nitriles-alcools aliphatiques et leurs dérivés*, p. 83, dans les MÉMOIRES IN-8° DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE, t. LVII, année 1898.

(**) Réaction de l'éthylamine *mono-chlorée* ou *mono-bromée* primaire $XCH_2 - CH_2(NH_2)$ sur l'éthylate de sodium. (*Berichte*, etc., t. XXXVII, p. 3506, année 1904.)

Digitized by Google

L'intercalation du système bi-carboné - CH_2 - CH_2 - entre les composants terminaux actifs NC, $(H_2N)CH_2$ - et H_2C - (OC_2H_5), empêche le noyau tétracarboné de se scinder.

On a trouvé dans ce composé 11.58 % d'azote, alors que la formule en demande 11.96.

La butylamine *oxy-éthylée bi-primaire et normale* $(H_2N)CH_2 — CH_2 - CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$ constitue, comme tous les composés de ce genre, un liquide incolore, mobile, d'une odeur fade, désagréable, d'une saveur piquante.

Sa densité à 20° est égale à 0.8640.

Son indice de réfraction étant 1.42751, son pouvoir réfringent moléculaire est 34.76, alors que la théorie correspond à 35.60.

Elle bout à 153°-154°, sous la pression de 746 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Le dérivé oxy-méthylé correspondant $(NH_2)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(OCH_3)$ ne bout qu'une dizaine de degrés plus bas, à 142°-145° (*). Cette différence s'observe quelquefois.

Cette base se dissout, avec échauffement, dans l'eau en s'hydratant; le carbonate bi-potassique l'a fait sortir à l'état d'hydrate... $H_2C . NH_2 + HOH$.

La butylamine éthyl-oxylée bi-primaire permet de faire quelques rapprochements intéressants au point de vue de la volatilité :

a) Séparés dans la molécule par le système bi-carboné - $CH_2 — CH_2$ —, les composants $(NH_2)CH_2$ — et $(CH_2H_5O)CH_2$ — n'exercent plus sur la volatilité de la molécule totale l'influence qu'ils exercent, par leur voisi-

(*) SCHLINCK, *Berichte*, etc., t. XXXII, p. 948, année 1899.

Digitized by Google

nage, à l'étage C_2, dans l'*amine éthylique oxy-éthylée 1-2* $(NH_2)H_2C - CH_2(OC_2H_5)$, éb. 108°, de Knorr, influence qui se constate, d'une manière décroissante, à l'étage C_4, dans les dérivés normaux *éthyl-oxylés* secondaires $H\overset{|}{\underset{|}{C}} - OC_2H_5$, α et β.

ÉTAGE C_2. - $H_3C - CH_3$. Éb. - 90°.

$H_3C - CH_2(NH_2)$	Éb. + 19°
$H_3C - CH_2(OC_2H_5)$	— + 35°
$(NH_2)CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$	— + 108°.

ÉTAGE C_4. — $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$. Éb. + 1°.

$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 75°
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$	— 91°
$H_3C - CH_2 - \underset{\underset{OC_2H_5}{\vert}}{CH} - CH_2(NH_2)$	— 139°-141°
$H_3C - \underset{\underset{OC_2H_5}{\vert}}{CH} - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 145°-146°
$\underset{\underset{OC_2H_5}{\vert}}{H_2C} - CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 153°-154°

b) La transformation du composant $H_2\underset{|}{C} - OH$ en son dérivé *éthyl-oxylé* $H_2\underset{|}{C} - OC_2H_5$ abaisse le point d'ébullition, mais d'une manière fort inégale, — et en apparence *anormale*, — si l'on tient compte de la différence des poids

Digitized by Google

moléculaires, — dans l'alcool *butylique* primaire normal simple $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2(OH)$ et dans son correspondant *amine* primaire $(H_2N)CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2(OH)$.

$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 116°	− 25°
$- CH_2(OC_2H_5)$	— 91°	
$(H_2N)CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 206°	− 53°
$- CH_2(OC_2H_5)$	— 153°	

Il en est de même de la transformation du composant H_3C - en composant *amine* $(H_2N)H_2C$ -

$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb. + 1°	+ 74°
$- CH_2(NH_2)$	— + 75°	
$(HO)CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb. 116°	+ 90°
$- CH_2(NH_2)$	— 206°	

Il faut chercher la raison de ces différences *extraordinaires* dans l'action *combinative* exercée réciproquement par les composants *alcool* $H_2\underset{|}{C} - OH$ et *amine* $H_2\underset{|}{C} - NH_2$ (*). Celle-ci ne s'exerçant plus, ou dans une mesure insignifiante, entre les composants *éther simple* $H_2\underset{|}{C} - OC_2H_5$ et *amine* $H_2\underset{|}{C} - NH_2$, la régularité est rétablie

(*) Voir mon travail : *Sur les amino-alcools* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], année 1900, p. 584.)

Digitized by Google

dans les dérivés *éthyl-oxylés* $H_2\underset{|}{C}(OC_2H_5)$.

$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb. + 1°	+ 74°
$- CH_2(NH_2)$	— + 75°	
$(H_5C_2O)CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb. + 91°	+ 62°
$- CH_2(NH_2)$	— + 153°	

II.

Les dérivés normaux bi-primaires $H_2\underset{|}{C} - X$, *alcools* $H_2\underset{|}{C} - OH$ et *amines* $H_2\underset{|}{C} - NH_2$, simples et mixtes, sont connus aux étages C_2, C_3 et C_4.

Il me paraît intéressant d'en opérer le rapprochement, au point de vue de l'influence diverse exercée sur la nature moléculaire de ces divers procédés dans ses rapports avec leur volatilité respective, par les composants $H_2\underset{|}{C} - OH$ et $H_2\underset{|}{C} - NH_2$.

En commençant cette revue comparative, on ne doit pas oublier que les radicaux - OH et NH_2 ont, à peu de chose près, le même poids, 17 et 16; la différence qui naît des poids moléculaires peut ainsi être écartée.

La transformation des hydrocarbures normaux, C_2, C_3 et C_4, en leurs *alcools* $\underset{|}{C}H_2 - OH$ primaires, s'accompagne d'une élévation dans leur point d'ébullition qui dépasse de loin celle qui caractérise la transformation de ces mêmes hydrocarbures en leurs amines $H_2\underset{|}{C} - NH_2$.

Digitized by Google

Hydrocarbures en alcools.

$CH_3 - CH_3$	Éb. $-90°$	$+168°$
$- CH_2(OH$	— $+78°$	
$H_3C - CH_2 - CH_3$	Éb. $-45°$	$+142°$
$- CH_2(OH)$	— $+97°$	
$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$	Éb. $+1°$	$+115°$
$- CH_2(OH)$	— $+116°$	

Hydrocarbures en amines.

$CH_3 - CH_3$	Éb. $-90°$	$+109°$
$- CH_2(NH_2)$	— $+19°$	
$CH_3 - CH_2 - CH_3$	Éb. $-45°$	$+94°$
$- CH_2(NH_2)$	— $+49°$	
$H_3C - (CH_2)_2 - CH_3$	Éb. $+1°$	$+74°$
$- CH_2(NH_2)$	— $+75°$	

Cette différence trouve sa raison d'être dans cette circonstance que les *hydroxydes*... $H_2C(OH)$ sont, à l'instar de l'eau, H - OH, des composés *moléculairement associés* contrairement aux hydrocarbures C_nH_{2n+2}, et dans un degré beaucoup plus élevé que les *amines*... $H_2C(NH_2)$, si toutefois celles-ci le sont.

Digitized by Google

2° Pour la même raison, la transformation d'un alcool *mono-hydroxylé* en *bi-hydroxylé* s'accompagne d'une diminution dans la volatilité beaucoup plus considérable que celle qui a pour origine la formation d'un second composant *amine* $H_2C - NH_2$ dans une amine simple déjà existante.

Alcools en glycols.

$H_3C - CH_2(OH)$	Éb. 78°	+ 119°
$(HO)CH_2 - CH_2(OH)$	— 197°	
$H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 97°	117°
$(HO)CH_2 - CH_2 - CH_2(OH)$	— 214°	
$H_3C - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$	Éb. 116°	+ 114°
$(HO)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$	— 230°	

Mono-amines en diamines.

$H_3C - CH_2(NH_2)$	Éb. + 19°	+ 97°
$(H_2N)CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 116°	
$H_3C - CH_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 49°	87°
$(H_2N)CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 136°	
$H_3C - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 75°	85°
$(H_2N)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	— 160°	

Digitized by Google

3° *Dérivés mixtes.* — La transformation d'une amine *simple* $H_2C(NH_2)$ en amine-*alcool* bi-primaire $(HO)CH_2...$ $H_2C(NH_2)$ s'accompagne d'une élévation dans le point d'ébullition *considérable.*

a) Elle est aux étages C_2 et C_3, malgré la différence de poids moléculaire, presque égale à celle qui accompagne la transformation de l'hydrocarbure en son alcool $H_2C(OH)$

$H_3C - CH_3$	Éb. $-90°$	$+168°$
$- CH_2(OH)$	— $+78°$	
$H_3C - CH_2(NH_2)$	Éb. $+19°$	$+152°$
$(HO)CH_2 - CH_2(NH_2)$	— $+171°$	
$H_3C - CH_2 - CH_3$	Éb. $-45°$	$+142°$
$- CH_2(OH)$	— $+97°$	
$H_3C - CH_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. $+49°$	$139°$
$(HO)H_2C - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— $+188°$	
$H_3C - (CH_2)_2 - CH_3$	Éb. $+1°$	$+115°$
$- CH_2(OH)$	— $+116°$	
$H_3C - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. $+75°$	$131°$
$(HO)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	— $+206°$	

Digitized by Google

Ici même à l'étage C_4, où l'éloignement déterminé par l'intercalation du système C - C rend la molécule amine-alcool équivalente à deux molécules simples, distinctes, cette différence est plus *considérable* encore.

b) Fait bien remarquable, quoique aboutissant à la constitution d'un même composé mixte, *amine-alcool*, la transformation d'une amine en amine-alcool s'accompagne d'une élévation dans le point d'ébullition notablement plus considérable que celle de la transformation de l'alcool correspondant en amine-alcool

$H_3C - CH_2(NH_2)$	Éb. 19°	+ 152°
$(HO)CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 171°	
$H_3C - CH_2(OH)$	Éb. 78°	+ 93°
$(H_2N)CH_2 - CH_2(OH)$	— 171°	
$H_3C - CH_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 49°	+ 139°
$(HO)CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 188°	
$H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 97°	91°
$(H_2N)CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 188°	
$H_3C - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 75°	+ 131°
$(HO)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	— 206°	
$H_3C - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$	Éb. 116°	+ 90°
$(H_2N)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$	— 206°	

Digitized by Google

La raison de cette différence, singulière en apparence, s'aperçoit aisément. L'amine étant un composé monomoléculaire, ou à peu près, sa transformation en alcool H_3C - devenant $(HO)CH_2$ - en fait un composé *pluri-moléculaire*, et à cette cause de diminution de volatilité s'ajoute l'action *combinative* du composant *alcool* avec le composant *amine*.

4° *a*) La transformation d'un dérivé *simple*, amine ou alcool, en dérivé *double* du même genre, s'accompagne d'une élévation dans le point d'ébullition plus faible que celle qui accompagne la transformation de l'hydrocarbure correspondant en dérivé simple.

ALCOOLS.

$CH_3 - CH_3$	Éb.	$-90°$	
			$+168°$
$CH_3 - CH_2(OH)$	—	$+78°$	
			$119°$
$(HO)CH_2 - CH_2(OH)$	—	$+197°$	

$CH_3 - CH_2 - CH_3$	Éb.	$-45°$	
			$+142°$
$- CH_2(OH)$	—	$+97°$	
			$+117°$
$(HO)CH_2 - CH_2 - CH_2(OH)$	—	$+214°$	

$H_3C - (CH_2)_2 - CH_3$	Éb.	$+1°$	
			$+115°$
$- CH_2(OH)$	—	$+116°$	
			$+114°$
$(HO)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$	—	$+230°$	

Digitized by Google

Amines.

$H_3C - CH_3$	Éb. $-90°$	$+109°$
$- CH_2(NH_2)$	— $+19°$	$97°$
$(H_2N)CH_2 - CH_2(NH_2)$	— $+116°$	

$H_3C - CH_2 - CH_3$	Éb. $-45°$	$+94°$
$- CH_2(NH_2)$	— $+49°$	$87°$
$(H_2N)CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— $-136°$	

$H_3C - (CH_2)_2 - CH_3$	Éb. $+1°$	$+74°$
$- CH_2(NH_2)$	— $+75°$	$83°-85°$
$(H_2N)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	— $158°-160°$	

Les différences constatées aux divers étages

	ALCOOLS.	AMINES.
C_2	168°-119°	109°-97°
C_3	142°-117°	94°-87°
C_4	115°-114°	74°-83° (85°)

autorisent à regarder l'action *combinative* qui s'exerce entre les composants *alcools* $H_2\underset{|}{C}(OH)$ et $H_2\underset{|}{C}(OH)$ comme plus puissante que celle qui s'exerce entre les composants *amines* correspondants $H_2\underset{|}{C}(NH_2)$ et $H_2\underset{|}{C}(NH_2)$.

Digitized by Google

b) A cette circonstance se rattache sans doute ce fait que l'écart de volatilité entre les divers termes de ces composés *bi-alcools* ou *bi-amines* est plus considérable dans le groupe des *di-amines* que dans le groupe des *di-alcools*.

$(HO)CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 197°	
		+ 17°
$(HO)CH_2 - (CH_2) - CH_2(OH)$	— 214°	
		+ 16°
$(HO)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$	— 230°	

$(NH_2)CH_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 116°	
		20°
$(NH_2)_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 136°	
		22°-24°
$(NH_2)_2 - CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	— 158°-160°	

c) On remarquera que ces différences entre les *di-alcools* sont du même ordre que celles qui existent entre les alcools-amines.

$(HO)CH_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 171°	
		+ 17°
$(HO)CH_2 - CH_2 - CH_2(NH_2)$	— 188°	
		+ 16°
$(HO)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(NH_2)$	— 206°	

d) Je tiens à constater enfin que le remplacement dans un *glycol* d'un groupement *hydroxyle* - OH par un groupement *amidogène* - NH_2, fait qui ne modifie le poids moléculaire que d'une manière insignifiante, détermine

Digitized by Google

aux divers étages C_2, C_3 et C_4 un abaissement du point d'ébullition du même ordre,

En C_2	197° à 171°	ou	26°
En C_3	214° à 188°	ou	26°
En C_4	230° à 206°	ou	24°

abaissement qui est de loin inférieur à celui que l'on constate dans la transformation d'un alcool simple $H_2\underset{|}{C}$ - ON en amine $H_2\underset{|}{C}$ - NH_2.

En C_2	78° à 19°	ou	59°
En C_3	97° à 49°	ou	48°
En C_4	116° à 75°	ou	41°

L'action combinative de $H_2\underset{|}{C}$ - OH sur $H_2\underset{|}{C}$ - NH_2 est ainsi rendue évidente.

J'aime à adresser tous mes remerciements à mon assistant, M. Aug. De Wael, pour la part efficace qu'il a prise dans la partie expérimentale de ces recherches.

—

Lignes incolores des lames biaxes parallèles au plan des axes optiques; par G. Cesàro, membre de l'Académie.

Dans une communication précédente (*), j'ai démontré que les lames uniaxes parallèles à l'axe optique devaient présenter des hyperboles noires, entre les nicols croisés, en lumière convergente, fait que l'observation a confirmé. J'ai aussi montré comment le mouvement des sommets

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), pp. 387 à 392, année 1906.

Digitized by Google

de ces courbes, pendant la rotation de la platine, indique la direction de l'axe optique, dont la position peut ainsi être fixée dans une lame sans contours déterminés.

Dans la note que je présente aujourd'hui à l'Académie, j'effectue la même recherche dans les lames biaxes normales à l'axe d'élasticité moyenne.

*
* *

Équation des lignes incolores des lames biaxes normales à n_m. — En prenant pour axes coordonnés : x vibration du polariseur, y vibration de l'analyseur, z normale à la lame, et en désignant par

def	les cosinus directeurs de l'axe d'élasticité			$\frac{1}{a} = n_p$
$d'e'f'$	»	»	»	$\frac{1}{b} = n_m$
$d''e''f''$	»	»	»	$\frac{1}{c} = n_g$,

par 2V l'angle des axes optiques autour de $\frac{1}{c}$, nous avons obtenu, pour l'équation du cône incolore relatif au polariseur (*) :

$$\frac{dx+ey+fz}{ez-fy}\cos^2 V + \frac{d''x+e''y+f''z}{e''z-f''y}\sin^2 V = \frac{d'x+e'y+f'z}{e'z-f'y};$$

pour passer de cette équation à celle de la ligne incolore, il suffit d'y remplacer z par $\sqrt{l^2 - x^2 - y^2}$ (**).

(*) *Loc. cit.*, p. 397.

(**) Dans cette formule, $l = Cn_m$, C étant une constante propre à l'appareil optique.

Digitized by Google

Dans notre cas, la lame contient les axes d'élasticité $\frac{1}{a}$ et $\frac{1}{c}$, et en désignant par ω (fig. 1) l'angle que ce dernier fait avec la section du polariseur, on a

$$\begin{aligned} def &= \overline{\sin}\,\omega, \cos\omega, 0 \\ d'e'f' &= 001 \\ d''e''f'' &= \cos\omega, \sin\omega, 0; \end{aligned}$$

de sorte que l'équation de la ligne incolore est

$$x^2 - xy(\cot\omega \sin^2 V - \operatorname{tg}\omega \cos^2 V) = l^2,$$

ou, en posant

$$\cot u = \cot\omega \sin^2 V - \operatorname{tg}\omega \cos^2 V = \frac{\sin^2 V - \sin^2\omega}{\sin\omega\cos\omega}, \quad (a)$$

$$x^2 - xy \cot u = l^2. \quad (1)$$

Il s'agit de voir comment cette hyperbole se meut dans le champ lorsqu'ω varie de 0° à 180°. Nous supposons, pour fixer les idées, que $\frac{1}{c}$ est la bissectrice aiguë, c'est-à-dire que $V < 45°$.

L'hyperbole (1) passe constamment par le point fixe C; en outre, les points A et B, où elle rencontre les axes $\frac{1}{c}$ et $\frac{1}{a}$, se meuvent sur deux cercles de centre z ayant respectivement pour rayons

$$zA = \frac{l}{\cos V}, \quad zB = \frac{l}{\sin V} \text{ (*)};$$

les asymptotes sont l'axe y et une droite inclinée sur x sous l'angle u. Le sommet S se trouve sur la droite

$$y = -x \operatorname{tg}\left(45° - \frac{u}{2}\right). \quad (2)$$

(*) La figure est construite pour $V = 30°$.

Digitized by Google

Le lieu des sommets est la courbe dessinée en ponctué, courbe ayant pour équation

$$y^2 = x^2 \cdot \frac{l^2 - x^2}{l^2 + x^2};$$

cette courbe, identique à celle que nous avons obtenue pour les uniaxes (*), a pour tangentes à l'origine les bissectrices des angles faits par les axes x, y.

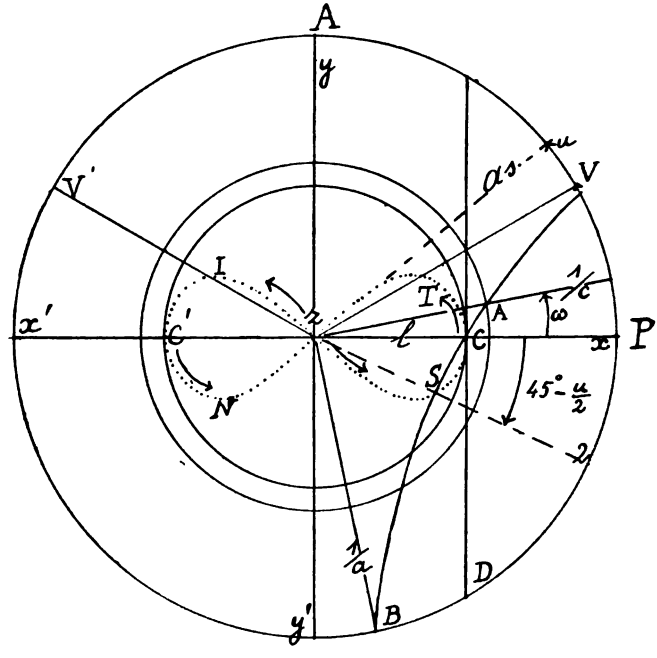


FIG. 1.

(*) *Loc. cit.*, p. 389.

Digitized by Google

Supposons d'abord $\frac{1}{c}$ sur x, puis faisons tourner la platine dans le sens de la flèche ω : tant que $\omega < V$, d'après (a), $u < 90^\circ$, et la droite (2) ainsi que le sommet S seront en dessous de x; pendant que $\frac{1}{c}$ se meut de x à zV, le sommet décrit la courbe zSC et vient se placer en C au moment où $\frac{1}{c}$ arrive en zV; en ce moment, l'axe optique inférieur est venu se placer sur x et l'hyperbole devient la droite CD parallèle à y (*). Ainsi, pendant la *petite rotation* V, l'hyperbole, qui pour $\omega = 0$ formait une croix noire, a basculé autour de C, en passant de Cz à CD, son sommet ayant décrit *rapidement* le quart de boucle zSC.

Lorsque la rotation continue, $\omega > V$ et, partant, $u > 180^\circ$; la droite (2) passe dans le cadran xy, et le sommet décrit le quart de boucle supérieur CTz, en marchant vers le centre, mais *plus lentement* qu'il n'a décrit le quart inférieur, car il revient de C en z pendant que $\frac{1}{c}$ se meut depuis zV jusqu'à zy.

A partir de ce moment, $\omega > 90^\circ$; il est facile de voir, en raisonnant comme ci-dessus, que le sommet s'éloigne du centre et parcourt lentement le quart de boucle zIC′ pendant le temps que $\frac{1}{c}$ vient de zy à zV′ et qu'enfin, lorsque $\frac{1}{c}$ achève sa rotation V′x', le sommet parcourt rapidement le dernier quart de boucle C′Nz.

(*) Nous ne dessinons qu'une branche de l'hyperbole; naturellement une branche identique se trouve dans le cadran yx'; dans la démonstration, nous prenons celui des cadrans opposés par le centre qui convient mieux à l'explication; mais il ne faut pas perdre de vue que le phénomène est symétrique par rapport au centre du champ.

Digitized by Google

Si nous répétons la même recherche pour les *lignes incolores relatives à l'analyseur*, nous obtenons comme courbe des sommets celle du polariseur qui aurait tourné de 90° autour de z; si donc on supposait l'axe $\frac{1}{c}$ partant de la section de l'analyseur, on obtiendrait identiquement les mêmes mouvements que ci-dessus; mais si, pour pouvoir comparer les apparences optiques simultanées dues aux deux nicols, on prend pour position initiale celle dans laquelle $\frac{1}{c}$ coïncide avec la section du polariseur, on devra remplacer les mouvements 1er, 2me, 3me et 4me dus au polariseur respectivement par 3me, 4me, 1er et 2me pour l'analyseur. Dans la figure 2, les mouvements dus à l'analyseur sont représentés par des flèches en traits interrompus; l'indice r indique un mouvement rapide, l'indice l un mouvement lent.

Apparence optique pendant la rotation de la platine. — Si l'on ne considère, pour fixer les idées, que les expériences dans lesquelles *on défait la croix*, c'est-à-dire que les mouvements des sommets marchant du centre du champ vers son pourtour, nous voyons :

1° Si, dans la croix, la bissectrice aiguë coïncide avec la section du polariseur, les mouvements observés seront : 1_r dans la courbe du polariseur, 1_l dans celle de l'analyseur; de sorte que, tandis que dans le cadran 2′ (*) *la clarté se rétablit rapidement*, dans le cadran 1′ les sommets s'attarderont, de manière que *l'obscurité persiste sur la droite* 11′ *à 45° des nicols que la*

(*) Voir la note de la page 401.

Digitized by Google

bissectrice aiguë va occuper après que la rotation de 45° sera accomplie.

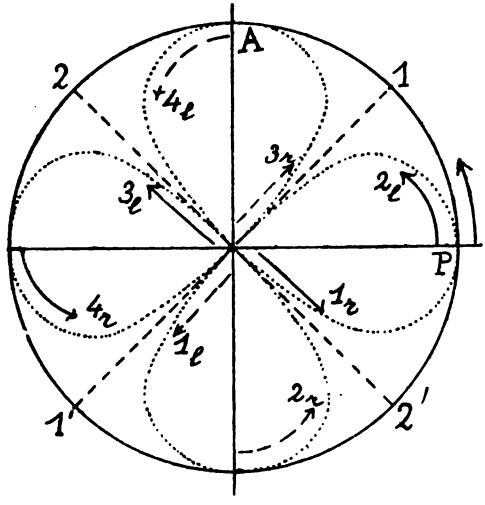


FIG. 2.

2° Si, dans la croix, la bissectrice aiguë se trouve sur la section de l'analyseur, en défaisant la croix, les sommets suivent 3_l dans la courbe du polariseur, 3_r dans celle de l'analyseur, et les sommets noirs s'attarderont dans le cadran 2, *de manière que l'obscurité persiste encore une fois sur la direction 22', que la bissectrice aiguë va occuper lorsque la rotation de 45° sera accomplie* (*).

On voit que la règle est la même que pour les uniaxes.

(*) Il est à peine besoin de faire observer que si $V > 45°$ les mouvements lents se transforment en mouvements rapides et inversement, de sorte que le mouvement apparent des sommets aura lieu sur la direction que la bissectrice $\frac{1}{a}$, c'est-à-dire toujours la bissectrice aiguë, occupe après rotation de 45°.

Digitized by Google

Seulement, pour ces derniers le résultat est plus net parce que les mouvements rapides, qui s'exécutent en sens inverse de la règle, n'existent pas. Une fuite bien nette des sommets sur l'une des bissectrices des nicols indiquera un corps à faible angle axial; au contraire, les substances dont l'angle axial est de 90° seront caractérisées par le fait qu'il n'y a aucune différence dans la vitesse de fuite des sommets des hyperboles noires sur les deux droites qui bissèquent les angles des nicols.

*
* *

Cette propriété permet de chercher l'orientation de la bissectrice aiguë par rapport au contour d'une plage trop épaisse ou trop biréfringente pour se laisser influencer par le biseau de quartz, cas dans lesquels les autres moyens que nous avons indiqués ne peuvent être employés.

Prismes dodécagonaux dans la calcite de Tharandt (Saxe); par G. Cesàro, membre de l'Académie.

J'ai reçu dernièrement de M. Grebel, de Genève, des cristaux à apparence grossière, plus ou moins corrodés, empilés suivant l'axe ternaire, essentiellement formés du rhomboèdre primitif modifié par e^3, quelquefois par b^1, et portant les faces bien miroitantes du prisme hexagonal d^1 (fig. 1) (*). Entre les faces e^3 et d^1 se trouvent, sur la zone

$$h + 4l = 2k,$$

(*) Projection orthogonale sur la face e^3 antérieure, obtenue en prenant $a' = 10$, $c = 17$. La projection de la face du rhomboèdre primitif a pour angle 120°40'27"; cet angle serait de 120° si l'on adoptait le rapport $\frac{a^2}{c^2} = \frac{4}{3}$.

Digitized by Google

qu'elles déterminent, des facettes mal développées, alternant avec e^3, et donnant au gonomètre une image plus ou moins continue, dans laquelle on parvient à

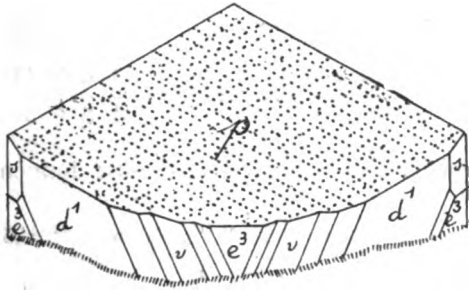


Fig. 1.

fixer une face à environ 18° de d^1 et une autre à 23°, correspondant approximativement aux formes connues :

$v = 861$ (*); Calc : $vd^1 = 17°56'$
$x = 651$; Calc : $xd^1 = 23°20',5$.

Prismes dodécagonaux. — Sur la zone verticale, déterminée par les faces du prisme d^1, se trouvent des facettes *parfaitement miroitantes*, formant biseau sur les arêtes de ce prisme; les mesures prises sur deux cristaux portant une facette assez développée pour donner des incidences exactes à quelques minutes près, conduisent à des résultats entre lesquels il n'est pas possible de prendre la moyenne et qu'il faut examiner à part.

Cristal n° 1. — On a mesuré

$sd^1 = x = 22°14', 22°14', 22°15'$

(*) La figure 2 montre les axes employés.

Digitized by Google

et, après déplacement du cristal,

$$22°14', 22°14'.$$

Si $hk0$ est la notation du prisme dodécagonal, on a, en partant de $x = 22°14'$,

$$\frac{h}{k} = \frac{\cos x}{\cos(60° - x)} = 1,17095 = \frac{1}{1}, \frac{6}{5}, \frac{7}{6}, \frac{41}{35}, \ldots$$

La troisième et la quatrième réduite donnent

$$760 \equiv d^{1/8} d^{1/5} b^{1/13}; \quad x = 22°24',5$$

$$41.35.0 \equiv d^{1/47} d^{1/29} b^{1/76}; \quad x = 22°13'. \qquad (1)$$

Si l'on passe de la valeur de $\frac{h}{k}$ à la notation $\overline{m}.\overline{n}.m+n$ de Miller (ou de Lévy), on obtient

$$\frac{m}{n} = \frac{8946}{5527} = \ldots \frac{5}{3}, \frac{8}{5}, \frac{13}{8}, \frac{21}{13}, \frac{34}{21}, \ldots;$$

ces réduites donnent respectivement

$$d^{1/5} d^{1/3} b^{1/8} \equiv 13.11.0; \quad x = 21°47'$$

$$d^{1/8} d^{1/5} b^{1/13} \equiv 760; \quad x = 22°24',5$$

$$d^{1/13} d^{1/8} b^{1/21} \equiv 34.29.0; \quad x = 22°10',5$$

$$d^{1/21} d^{1/13} b^{1/34} \equiv 55.47.0; \quad x = 22°16' \qquad (2)$$

$$d^{1/34} d^{1/21} b^{1/55} \equiv 89.76.0; \quad x = 22°14'. \qquad (3)$$

On voit que, si l'on veut tenir compte de la précision dont les mesures sont susceptibles, il est impossible d'obtenir une notation simple; on peut hésiter entre les notations (1), (2) et (3) suivant que l'on demande le

Digitized by Google

plus de simplicité relativement aux axes de symétrie ou par rapport aux arêtes du rhomboèdre primitif.

Cristal n° 2. — La face d^1, adjacente à la facette à déterminer, présente deux images très voisines; la plus importante donne, pour l'angle sd^1,

$$23°,\ 23°4',\ 23°2';\ x = 23°2',$$

l'autre

$$22°47',\ 22°49',\ 22°51';\ x = 22°49'.$$

De $x = 23°2'$, on déduit

$$\frac{h}{k} = 1,151807 = \frac{1}{1}, \frac{7}{6}, \frac{8}{7}, \frac{15}{13}, \frac{38}{33}, \ldots;$$

ces réduites donnent respectivement :

$$\begin{aligned} 760 &\equiv d^{1/8} d^{1/5} b^{1/13}; & x &= 22°24',5 \\ 870 &\equiv d^{1/3} d^{1/2} b^{1/5}; & x &= 23°25' \\ 15.13.0 &\equiv d^{1/17} d^{1/11} b^{1/28}; & x &= 22°57' \\ 38.33.0 &\equiv d^{1/43} d^{1/28} b^{1/71}; & x &= 23°3'. \end{aligned} \qquad (4)$$

Si de la valeur de $\frac{h}{k}$ on passe à la notation $\overline{m}.\overline{n}.m+n$ relative aux arêtes du primitif, on obtient

$$\frac{m}{n} = \ldots \frac{3}{2}, \frac{20}{13}, \frac{63}{41}, \ldots$$

donnant

$$\begin{aligned} d^{1/3} d^{1/2} b^{1/5} &\equiv 870; & x &= 23°25' \\ d^{1/20} d^{1/13} b^{1/33} &\equiv 53.46.0; & x &= 23°1' \\ d^{1/63} d^{1/41} b^{1/101} &\equiv 167.145.0; & x &= 23°2'. \end{aligned} \qquad (5)$$

Ici l'on peut hésiter entre (4) et (5) : la première

Digitized by Google

notation est plus simple par rapport aux axes de symétrie, la seconde convient mieux si l'on rapporte la forme aux arêtes du rhomboèdre primitif.

Si l'on voulait représenter les prismes de Tharandt par une notation simple, mais grossièrement approchée, on pourrait adopter

$$760 \equiv d^{1/3} d^{1/5} b^{2/15}; \quad x = 22°24',5,$$

obtenue ci-dessus dans les deux cristaux, en discutant la notation du prisme dodécagonal.

Dans certaines régions de ces cristaux, les faces *s*, très petites, existent de part et d'autre de l'arête du prisme d^1; entre elles se trouve alors une très petite facette n'appartenant pas à leur zone, car on voit à la loupe que ses intersections avec les *s* ne sont pas parallèles et forment un angle très aigu dont le sommet se trouve vers le bas si, le clivage étant placé devant soi, on examine une arête latérale du prisme d^1. Comme cette facette fait un angle d'environ 30° avec les d^1, on pourrait croire qu'elle appartînt au prisme e^2 et par conséquent les *s* ne formeraient pas un prisme dodécagonal, mais un scalénoèdre très aigu. Mais je me suis assuré : d'abord, qu'on a bien affaire aux faces d^1 par la mesure des angles qu'elles font avec les clivages et par le fait qu'elles appartiennent toutes à la zone déterminée par deux d'entre elles; ensuite, que les *s* appartiennent nettement à cette dernière zone.

Il s'agit donc bien d'un prisme dodécagonal, la facette intermédiaire appartenant à un rhomboèdre inverse très aigu.

Digitized by Google

* * *

Les prismes dodécagonaux de la calcite. — Dans le système rhomboédrique il existe, pour une même forme géométrique, deux prismes dodécagonaux cristallographiquement différents : dans l'un d'eux, l'arête la plus obtuse est placée devant le spectateur, c'est-à-dire dans un plan de symétrie; dans l'autre, l'arête la plus obtuse est placée latéralement, c'est-à-dire est rencontrée par un axe binaire. Le premier peut être appelé direct, le second inverse (*). Pour qu'un prisme *hk*0 (fig. 2) soit

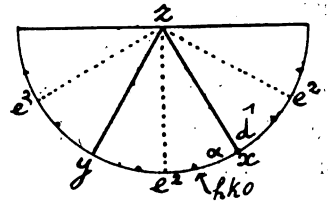


Fig. 2.

(*) Ces dénominations n'ont pas exactement le même sens que pour les scalénoèdres et les rhomboèdres : pour ceux-ci, les formes correspondantes viennent en coïncidence géométrique par une rotation de 60° autour du A^3, tandis que dans les prismes dont il s'agit la coïncidence est amenée par une rotation de 30°. En outre, cette rotation ne rétablit pas la coïncidence *géométrique* des axes et des plans de symétrie, comme il arrive pour les scalénoèdres et les rhomboèdres.

La correspondance dont nous nous occupons existe aussi dans les autres systèmes à A^n ($n = 4$ ou 6), pour les formes de $2n$ faces parallèles à l'axe multiple, formes qui se superposent géométriquement par une rotation $\frac{\pi}{n}$ autour du A^n; ainsi, les prismes octogonaux $m10$ et $m+1 \,.\, m-1 \,.\, 0$ sont géométriquement égaux. Mais, dans ces systèmes (nous parlons évidemment des groupes holoédriques), il n'existe pas, comme dans le *système* rhomboédrique, des formes correspondantes obliques à l'axe multiple : un dioctaèdre ou un quadroctaèdre directs ne peuvent jamais être géométriquement égaux à un dioctaèdre ou à un quadroctaèdre inverses. La différence provient de ce que cos 45° et cos 30° sont incommensurables, tandis que cos 60° $= \frac{1}{2}$.

Digitized by Google

direct, il faut que l'angle α que sa face fait avec $d^1 = 210$ soit plus grand que 15°, ce qui exige que

$$\frac{h}{k} < \frac{\sqrt{3}+1}{2} = 1{,}36602\ldots$$

En désignant respectivement par x et y les valeurs de $\frac{h}{k}$ relatives aux deux prismes dodécagonaux qui se correspondent, on a

$$2xy = x + y + 1;$$

l'inverse de $hk0$ est $h + k \,.\, 2h - k \,.\, 0$, et dans la notation de Miller (ou de Lévy) les deux prismes correspondants ont pour notation :

$$d^{1/m} d^{1/n} b^{1/m+n} \quad \text{et} \quad d^{1/2n+m} d^{1/m-n} b^{1/2m+n}.$$

Ainsi, le prisme

$$540 \equiv d^{1/2} d^1 b^{1/3},$$

que M. Abraham a observé dans un cristal de calcite du Simplon (*), est direct ($\frac{h}{k} = 1{,}25$) et a pour inverse

$$320 \equiv d^{1/4} d^1 b^{1/5} \quad \text{(le } k \text{ de Des Cloizeaux).}$$

De même, le prisme direct 14.13.0 et l'inverse 950 sont géométriquement identiques.

Voici le tableau des prismes dodécagonaux que je

(*) *Mémoires de la Soc. roy. des sciences de Liége*, 3e sér., t. VI, 1906.

Digitized by Google

connais dans la calcite; les prismes de Tharandt y sont inscrits sous la notation approchée 760 :

$\frac{h}{k}$	NOTATIONS.		ANGLE avec $e^2 = 110$
		Directs.	
1,0769	14.13.0	$d^{1/2} d^{1/4} b^{1/6}$	3°40′
1,1667	760	$d^{1/6} d^{1/3} b^{1/12}$	7°35′,5
1,2500	540	$d^{1/2} d^{1} b^{1/3}$	10°53′,5
1,3333	430	$d^{1/3} d^{1/2} b^{1/7}$	13°54′
		Inverses.	
1,5	320	$d^{1/4} d^{1} b^{1/8}$	19°6′,5
1,800	950	$d^{1/12} d^{1} b^{1/14}$	26°20′

—

L'ÉNERGIE-MATIÈRE. — *La théorie des électrons et la théorie du potentiel;* par P. De Heen, membre de l'Académie.

Dans le travail actuel, nous nous proposons d'ajouter quelques développements philosophiques à ceux qui ont fait l'objet de nos précédentes publications.

Nous montrerons ensuite qu'il s'est introduit une confusion complète entre la densité électrique qui nous est décelée par le plan d'épreuve, considérée comme réelle, et la densité électrique telle qu'elle est conçue dans la théorie du potentiel : la première n'est qu'apparente, la deuxième seule correspond à une réalité.

Digitized by Google

Ceci nous permettra de démontrer d'une manière rigoureuse que les physiciens se trouvent dans la nécessité, ou bien d'abandonner la théorie du potentiel, ou bien d'abandonner la théorie des électrons. Si ce que nous disons était inexact, on serait conduit à des conclusions paradoxales dans l'étude des conducteurs plans électrisés.

Nous montrerons enfin, par l'expérience, la vérification de notre principe relatif à la transmissibilité de l'énergie, d'après lequel un diélectrique doit acquérir des propriétés analogues à celles d'un conducteur lorsque l'énergie électrique prend la forme pulsante, et cela indépendamment de toute considération relative à l'ionisation. Le courant de convexion n'existe pas dans les conducteurs.

INTRODUCTION.

Dans nos publications antérieures (1), nous avons encore subi l'influence de cette opinion actuellement admise, d'après laquelle ce que l'on appelle électricité positive et électricité négative correspond à quelque chose de réel. C'est ainsi que nous avions admis que lorsque le plan d'épreuve amenait l'une ou l'autre de ces électricités, la déformation ionique correspondait à cette manifestation électrique, alors qu'elle correspond à la manifestation du potentiel.

Nous allons démontrer que des surfaces dont les ions sont orientés et déformés d'une manière iden-

(1) *Prodrome de la théorie mécanique de l'électricité.* Bruxelles, Hayez, 1903. — *La matière.* Idem, 1905. — *Contribution à l'analyse du phénomène de l'induction électrostatique.* Idem, 1906.

Digitized by Google

tique peuvent donner lieu à des apparences électriques opposées, négatives ou positives, et que ces apparences dépendent de l'état relatif du conducteur et du milieu ambiant.

Si l'on considère un conducteur électrisé statiquement, les ions qui le constituent sont tous déformés d'une manière identique, quelle que soit sa forme. C'est cette déformation qui définit le *potentiel* et non pas le signe de ce qu'on appelle *charge électrique*.

Avant d'aborder notre sujet, il n'est pas inutile de montrer à quelles curieuses conséquences on aboutit si l'on adopte cette pensée qu'en physique il faut prendre les apparences ou les agents pour des réalités objectives, sous prétexte qu'il faut éliminer les hypothèses.

Cette manière de voir est, comme on le sait, particulièrement en honneur chez les électriciens. Coulomb dit que « le fluide électrique ne forme pas une atmosphère autour des corps; les attractions et les répulsions électriques ont lieu par une action à distance des fluides qui se trouvent sur ou dans les corps ». Mais je pense que personne ne contestera que si l'on applique une méthode à un agent physique, il faut, pour être conséquent avec soi-même, l'appliquer à tous les autres, et il faut également que cette manière de faire qu'on croit si rigoureuse, ne conduise pas au paradoxe.

Considérons d'abord le point de vue philosophique. Que devient le phénomène de l'influence transposé dans le chapitre du calorique?

Considérons un corps porté à une haute température A (fig. 1), dans le voisinage duquel nous disposerons un corps allongé B soumis à son action.

Digitized by Google

Nous pourrions tracer autour de la sphère A des surfaces isothermes N, N_1, N_2.

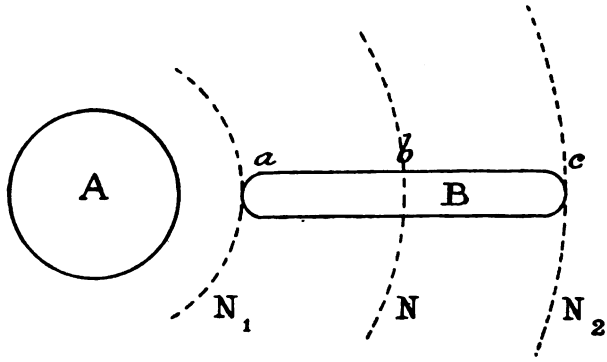


Fig. 1.

Nous admettrons encore que le corps B est parfaitement conducteur de la chaleur, de telle manière que sa température doit être nécessairement la même en tous ses points. Dans ces conditions, la température du corps B sera celle qui correspond à la surface isotherme moyenne N. Supposons maintenant que nous déplacions le doigt dans le champ N_1, N_2; de plus, lorsque nous l'arrêterons en un point de ce champ, nous l'y maintiendrons pendant un temps suffisant pour qu'il prenne la température de la région considérée.

Cela étant, supposons que le doigt ait pris la température correspondant à la surface N_1 et mettons-le en contact avec le point *a* du conducteur B. Quelle est la sensation, quelle est l'apparence qui résultera pour nous de ce contact?

L'apparence sera celle du *froid* ou *physiquement parlant* il y a écoulement de chaleur du doigt vers B. Si

Digitized by Google

nous réalisons la même expérience pour les surfaces N et N_2, au contact *b* nous n'éprouverons aucune sensation, et au contact *c* nous éprouverons une sensation de *chaud*.

Puisque nous constatons des apparences de *chaud* et de *froid*, nous inventerons des corpuscules de *chaud* et de *froid*.

Nous appellerons les premiers *thermons positifs*, les seconds *thermons négatifs*.

Si nous examinons la disposition de ces corpuscules sur le conducteur B sous l'action de A, qui est positif, nous dirons que les thermons de même signe se repoussent et que les thermons de signe contraire s'attirent.

Nous avons voulu donner cet exemple, non seulement parce qu'il peut exister une certaine analogie entre le raisonnement que l'on fait dans le chapitre de l'électricité et celui-ci, mais parce que cette comparaison est d'une exactitude absolue, ainsi qu'on le verra par la suite.

Les électricités positives et négatives ne sont pas plus réelles que le *froid* et le *chaud*. Et le chapitre de l'électricité est actuellement traité ainsi que le serait le chapitre de la chaleur dans lequel la base des raisonnements serait établie sur ces deux conceptions!

Il n'y a dans tout cela qu'une chose réelle, c'est la *température* du corps B, et si nous transposons ceci de la phase atomique à la phase ionique, la *température* s'appelle *potentiel* ou *déformation potentielle*.

Il n'existe pas plus de corpuscules électriques qu'il n'existe des corpuscules de chaud et de froid; les uns comme les autres correspondent à des apparences toutes relatives.

Digitized by Google

De même que la pression des gaz définit la température, de même la pression de l'éther définit le potentiel. Dès lors, la conception du zéro absolu de potentiel peut se concevoir, dans la phase éther, de même que la conception du zéro absolu de température dans la phase matière.

Nous avons en réalité comparé le potentiel à la température afin de rendre notre comparaison plus imagée, mais nous pourrions également concevoir une variation de potentiel ainsi qu'une simple variation de pression, la température ne variant pas.

Il faut bien admettre que le plan de la nature correspond à une certaine unité, que nous retrouvons dans chacune des phases substantielles.

Ceci se montre du reste déjà d'une manière frappante, si l'on considère les phénomènes magnétiques et électriques et à priori on a l'intuition que ces derniers ne se comportent pas d'une manière exceptionnelle.

Ce manque d'unité de conception dans la physique moderne apparaît également d'une manière évidente lorsqu'elle pose la question du mode de transport de l'énergie. La première pensée qui est toujours venue à l'esprit a été d'admettre l'existence d'un transport réel (théorie de l'émission et des corpuscules électriques); la deuxième pensée a été de supposer une communication d'énergie de tranche à tranche dans l'éther considéré, grâce à la production d'une impulsion unique ou d'impulsions successives.

Nous admettons qu'il en est *toujours* ainsi, quelle que soit l'énergie considérée. C'est ainsi que nous verrons les diélectriques se transformer en véritables conducteurs lorsqu'ils sont soumis à des pulsations électriques.

Digitized by Google

Quant à l'énergie *localisée* en une région déterminée de l'éther, nous la désignons sous le nom de *matière*.

L'une des grandes difficultés que l'on rencontre dans l'interprétation des phénomènes électriques se trouve dans la conception que l'on se fait de la matière elle-même. On la conçoit en général comme une entité irréductible, et le dernier élément devient comparable à un petit corps dur, auquel on attribue certaines propriétés. Mais c'est avant tout un corps inerte qui peut recevoir de l'énergie, mais qui n'en possède pas par lui-même. C'est cette manière de voir, je pense, qui est la cause de bien des échecs.

Dans l'hypothèse admise, la matière peut subsister indépendamment de toute énergie, alors que nous pensons, au contraire, que toute *apparence* matérielle s'évanouirait avec la disparition de son énergie.

Il résulte de cette conception que l'on peut considérer comme possible une libération de l'*énergie-matière*, laquelle pourra se faire pendant un temps très long, tout en consommant une quantité de matière très petite, eu égard à l'énorme quantité d'énergie accumulée.

Lorsque nous libérons de l'énergie sous la forme chaleur, nous ne libérons pas l'énergie-matière, mais simplement l'énergie de déplacement des éléments, sans toucher à l'énergie de l'élément lui-même. C'est la raison pour laquelle les physiciens sont arrivés à fournir une représentation mécanique acceptable des phénomènes de la chaleur en partant de la conception de la matière considérée comme une chose réelle.

Lorsqu'on extrait de la chaleur d'un corps, celui-ci se refroidit, et ce refroidissement est accompagné des variations bien connues de ses propriétés.

Digitized by Google

Mais les choses se passent tout autrement pour l'électricité : on peut extraire d'un corps une quantité indéfinie d'électricité sans que le corps soumis à l'expérience subisse de modifications apparentes.

Nous enlevons alors simplement une partie de l'énergie-matière de certains points de l'espace tout en laissant les autres parties intactes.

Nous pouvons donc dire que *lorsque la matière a fourni la totalité de son énergie, elle a cessé d'exister.*

La quantité de matière ainsi consommée est, à vrai dire, extrêmement faible; c'est ainsi que l'estimation du Dr G. Le Bon nous montre que si une tête d'épingle venait à libérer son énergie, celle-ci suffirait pour fournir à un train de chemin de fer l'énergie nécessaire pour faire plusieurs fois le tour de notre globe.

Mais comment imaginer cette énergie-matière?

Tous ceux qui se sont occupés de l'analyse des phénomènes qui semblaient établir un lien entre la matière et l'éther, ont été frappés par cette circonstance que cette analyse montre que le milieu éthéré se comporte comme un milieu insaisissable; aussi en ont-ils conclu qu'il s'agissait là d'une conception qui peut-être deviendrait inutile par la suite. Nous ajouterons qu'au point de vue de la rigueur du raisonnement, on peut exprimer cette conclusion d'une manière plus générale en disant qu'il n'existe pas *deux* entités irréductibles, *matière* et *éther*, mais qu'il n'en existe qu'une seule. Laquelle des deux?

Nous avons le droit de choisir, et nous choisissons l'éther, auquel nous attribuons uniquement une existence réelle; il remplit l'univers, l'énergie s'y propage et on dit alors qu'elle se dissipe, ou bien s'y localise sous la forme *matière.*

Digitized by Google

Nous concevrons l'éther comme un fluide parfait, donc dénué de frottement intérieur sensible (excepté si le rapport des vitesses est comparable à la vitesse de la lumière), mais cela seulement lorsque ses éléments se déplacent les uns par rapport aux autres d'un mouvement uniforme; au contraire, il apparaît une cohérence bien supérieure à celle de tous les solides connus, du moment où ce mouvement éprouve une variation. L'éther possède de plus une certaine masse, il est soumis à une pression considérable, de telle manière que ce n'est que sous un effort équivalent que sa *rupture* survient.

Si l'on adopte cette hypothèse, nous voyons qu'étant dénué de frottement intérieur, si un espace limité est le siège d'une certaine quantité d'énergie de mouvement, celle-ci s'y maintiendra éternellement, à moins que des variations de vitesse ne viennent à se manifester.

Nous admettrons donc en principe que TOUTE TRANSMISSION OU PROPAGATION OU TOUTE DISSIPATION D'ÉNERGIE DANS L'ESPACE ÉTHÉRÉ COMPORTE UNE VARIATION DE MOUVEMENT.

Voici, dès lors, comment nous concevrons la matière.

Saisissons un fil flexible par une de ses extrémités entre l'index et le pouce et communiquons-lui un mouvement de gyration autour de son axe. Nous constatons dans ces conditions que ce fil prend non seulement un mouvement de gyration autour de cet axe, mais qu'il ne tarde pas à affecter la forme d'une hélice. Il en sera ainsi pour peu que l'axe du fil ne coïncide pas rigoureusement avec une droite. D'où la superposition de deux mouvements de gyration.

Dans cette image, l'énergie-matière est représentée :

1° Par l'énergie de rotation du fil autour de son axe;

2° Par l'énergie de rotation de l'hélice; la deuxième

Digitized by Google

seulement correspondant aux manifestations dites électriques.

Mais si la matière représentée par le fil n'est qu'une apparence énergétique, comment pourrions-nous la concevoir?

Supposons à cet effet un cylindre muni de palettes, animé d'un mouvement de rotation au sein d'une masse liquide; si la vitesse n'est pas trop grande, nous verrons naître un tourbillon qui pourra devenir apparent si nous introduisons dans le liquide des corps en suspension, mais si nous accroissons le mouvement de rotation, il arrivera un moment où la force centrifuge déterminera la rupture du liquide, et nous verrons dès lors apparaître au sein de celui-ci un cylindre vide entouré de liquide à l'état de gyration.

Le cylindre creux représente le fil dont nous avons parlé plus haut; l'énergie communiquée par le pouce et l'index est remplacée par l'énergie communiquée par le tourniquet; si, de plus, le frottement intérieur est nul, nous pourrons supprimer le tourniquet sans empêcher notre cylindre vide de subsister indéfiniment.

Lorsqu'un cylindre creux semblable à celui que nous venons de concevoir se réalise dans l'éther, il y a production de matière.

Mais comment se réalise l'équivalent du tourniquet qui détermine l'énergie nécessaire? Nous avons conçu dans nos précédentes recherches l'éther comme étant formé de fibres gyrostatiques dont l'énergie de gyration peut se communiquer de fibre à fibre, à la seule condition qu'il se produise des variations de mouvement, et supposons que, grâce à ce mécanisme, une fibre reçoive à un moment donné une quantité d'énergie gyrostatique suffi-

Digitized by Google

sante pour se déformer en forme de spirale, ainsi que nous l'avons montré plus haut; nous réaliserons à ce moment la fibre vide *f*, qui représente l'élément matériel impénétrable, par les moyens dont nous disposons.

Nous pouvons donc conclure que si une région de l'espace reçoit un excès d'énergie (énergie qui représente l'énergie perdue par les autres milieux matériels), il y aura nécessairement formation de matière.

Telle serait l'origine des nébuleuses.

En résumé, l'univers se comporte comme un système doué d'une élasticité parfaite *dans lequel l'énergie ne se dissipe jamais* si l'on conserve à ce mot son sens rigoureux.

Voici une comparaison que nous pouvons faire : considérons une bille élastique rebondissant sur un plan inébranlable : nous voyons, dans cette expérience, l'énergie cinétique se transformer, au moment du contact, en énergie potentielle, et réciproquement, et si la bille est indéfiniment élastique, ces transformations se reproduiront indéfiniment.

Le système qui constitue l'univers peut également être considéré comme un système indéfiniment élastique, mais au lieu de n'avoir à considérer que deux formes de l'énergie, il y en a un plus grand nombre, du moins en apparence, car toutes se réduisent vraisemblablement à l'énergie de mouvement.

Que pouvons-nous conclure encore de cette manière de concevoir la matière? L'*énergie-matière* ne manifeste-t-elle son énergie que là où elle se trouve, par son impénétrabilité? Évidemment non ; les mouvements tourbillonnants qui en constituent l'essence se prolongeront au dehors, là où il n'y a pas de rupture, une partie

Digitized by Google

de l'énergie-matière doit s'extérioriser sans que pour cela elle se dissipe nécessairement. Des champs magnétique ou électrique ou un champ d'attraction neuwtonienne ne constituent en réalité que des *prolongements* de l'énergie-matière, sous une forme différente, c'est-à-dire sans rupture proprement dite du milieu éthéré; *ils font partie de la matière elle-même.*

Puisqu'une partie de l'énergie-matière est extériorisée sous forme d'énergie magnétique ou électrique par exemple, nous pouvons nous demander s'il n'est pas possible de capter cette énergie extériorisée. Dès lors, ce qu'on appelle *charge électrique apparente* représente une fraction d'énergie-matière extériorisée; l'autre fraction se comporte comme si elle n'avait pas cessé d'être *matière* elle-même.

Ce que nous percevons, c'est le *négatif* de l'univers. Notre *être* est constitué pour ne percevoir que les apparences et non les réalités, que ces apparences se manifestent du reste sous une forme quelconque, telle que chaleur, lumière, matière, électricité, etc.

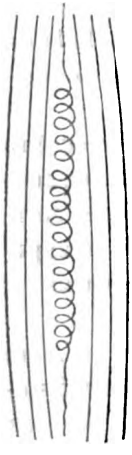


Fig. 2.

La seule chose qu'il est possible de percevoir, ce n'est sans doute qu'un très petit nombre de manifestations de l'énergie dans la *substance*. Cette dernière échappe du reste complètement à nos sens ainsi qu'à notre conception.

Nous voici donc ramenés à la théorie que nous avons développée précédemment et dans laquelle il suffit de remplacer la fibre matérielle par la fibre gyrostatique vide (fig. 2) que nous venons de concevoir.

Digitized by Google

Celle-ci, contournée en hélice, représente l'*ion* propulsif et aspirant, négatif ou positif (fig. 3).

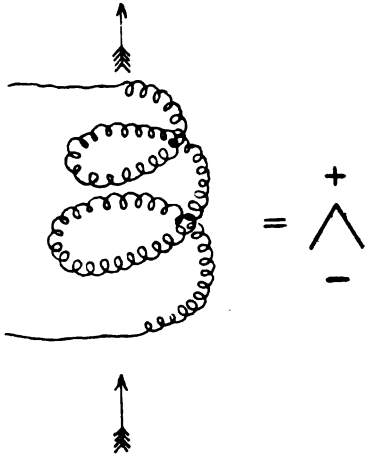


Fig. 3.

Nous nous proposons de montrer que le potentiel électrostatique est défini par la déformation de l'ion et que toutes les apparences électriques sont la conséquence de cette déformation potentielle, et cela à l'inverse de la théorie actuelle, laquelle, attribuant à l'électricité ramenée par le plan d'épreuve une réalité objective, considère le potentiel comme une conséquence de l'existence de celle-ci.

Considérons d'abord une série de spirales planes, par exemple, appartenant à deux corps différents et animées d'un mouvement de rotation. Les belles expériences de Weyher montrent que si toutes ces spirales tournaient dans le même sens, elle s'attireraient les unes les autres

Digitized by Google

en jouant le rôle des tourniquets dont il fit usage. Il y a donc attraction des tourniquets lorsque les rotations sont de même sens, et répulsion lorsque les rotations sont de sens contraire. Mais les rotations ioniques se faisant indistinctement dans les deux sens, ces actions s'équilibrent.

Il en est autrement lorsque les spirales affectent la forme propulsante et aspirante de l'ion; si on les dispose de manière que l'orientation propulsive corresponde avec l'orientation aspirante, celles qui possèdent le même sens de rotation se raccorderont toutes individuellement, de manière à réaliser une série de fibres gyrostatiques tendues, telles que celles que nous indiquons figure 4 et qui sont entièrement comparables à des fils élastiques.

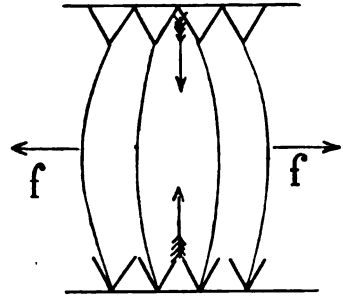


Fig. 4.

Ces fibres tendues se manifesteront donc lorsque les premiers ions sont propulsifs et les deuxièmes aspirants, ou même, *dans une certaine mesure* que nous examinerons plus loin, lorsque les deuxièmes sont moins propulsifs que les premiers. (Réciproquement, si les premiers sont aspirants.)

Digitized by Google

Si cette *mesure* n'est pas atteinte, le raccordement n'a pas lieu.

Considérons maintenant cette série de fibres raccordées constituant un champ; celles-ci, en outre de l'énergie interne qu'elles possèdent, rebondissent les unes sur les autres ainsi que le feraient les molécules d'un gaz parfait, d'où la naissance d'une force répulsive apparente *f* qui tend à élargir le champ normalement aux lignes de tension (fig. 4).

Mais lorsque la *mesure* n'a pas été atteinte, si les fibres n'ont pu se raccorder, la tension ou la force attractive est supprimée, et nous voyons naître un champ de forme (fig. 5) où les actions expansives *f* (fig. 4) du champ se traduiront par la répulsion des conducteurs.

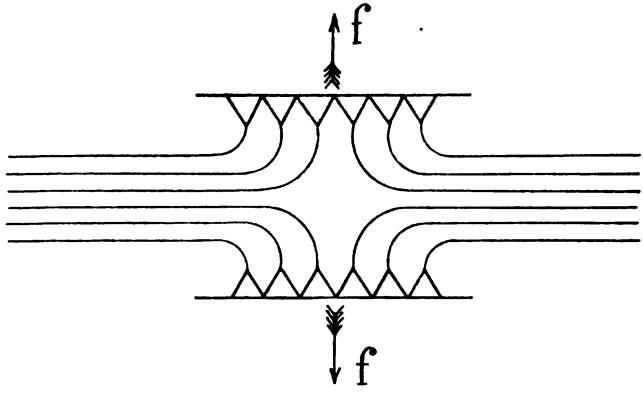


Fig. 5.

Ajoutons que si l'on vient à introduire un conducteur neutre dans un milieu éthéré dont la pression est différente de la pression de l'espace, prise pour zéro conven-

Digitized by Google

tionnel, les ions qui constituent l'atome (fig. 6) subiront la déformation qui sera adéquate à la variation de pression ; ils prendront la déformation positive si la pression est plus élevée que celle de l'espace et, inversement, la déformation négative si la pression est moins élevée.

Fig. 6.

Il s'établit alors un nouvel état d'équilibre entre la pression extérieure et l'action propulsive ou aspirante produite par la déformation : aucune apparence électrique ne se manifeste.

Si, au contraire, ces déformations subsistent dans le milieu éthéré normal, il y a déséquilibre, et nous voyons se produire les apparences électriques positives ou négatives, suivant le sens de la déformation.

En d'autres termes, lorsque l'état d'équilibre ionique n'existe pas, l'atome *extériorise* une partie de son énergie-matière sous la forme électrique. Cette énergie ionique, au lieu d'être limitée par la surface du conducteur, la dépasse, de manière à réaliser un champ dont l'énergie sera dans certains cas captable.

En faisant jaillir une étincelle électrique, nous dissipons dans l'espace une petite partie de ce qui *était* la matière. Le mot *dématérialisation* de la matière, adopté par le Dr Gustave Le Bon, est encore plus exact qu'on n'aurait pu le supposer *a priori*.

Digitized by Google

Concluons également que *la matière est triple*. Chacune de ses phases se manifeste par son mode d'action dite à distance. Les trois phases : *matière*, *ionique* et *atomique*, correspondant respectivement aux actions neuwtonienne, électrique et magnétique.

§ 1. — Densité d'action, densité apparente et champ d'action.

Considérons une surface fermée, par exemple la surface d'un ellipsoïde (fig. 7), sur laquelle nous répartissons des atomes dont les ions constitutifs sont déformés

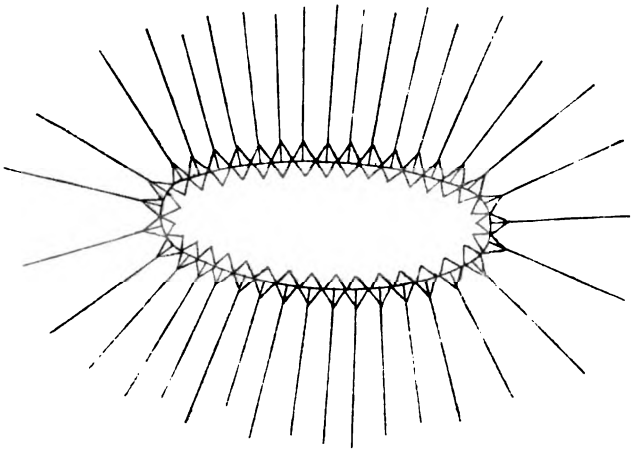


Fig. 7.

soit positivement, soit négativement, de manière à déterminer le déséquilibre de pression dont nous avons parlé. Des fibres gyrostatiques se développeront alors dans le

Digitized by Google

milieu ambiant, et nous désignerons sous le nom de *ligne d'action* l'axe de ces fibres, dont l'ensemble détermine un champ que nous désignerons sous le nom de *champ d'action*. L'intensité du champ d'action est mesurée par le nombre de lignes d'action qui traversent l'unité d'une surface normale à celles-ci. Si, au lieu de considérer cette surface à une certaine distance du conducteur, nous considérons la *surface du conducteur lui-même*, le nombre de lignes d'action qui émanent de celle-ci par unité de surface définira ce que nous appelons *densité d'action*.

Si nous considérons l'intérieur du conducteur, nous voyons que la pression y sera uniforme et différente de celle de l'espace. On dit alors que le potentiel est constant et différent du zéro conventionnel.

Nous voyons donc :

1° Que la densité d'action est indépendante du rayon de courbure, et nous verrons plus loin qu'il doit nécessairement en être ainsi ;

2° Qu'elle sera proportionnelle à la déformation positive ou négative subie par l'ion;

3° Que si l'on considère le champ d'action dans le milieu environnant, celui-ci est d'autant plus intense que le rayon de courbure est plus grand.

Supposons que l'on introduise dans ce champ d'action un conducteur que nous supposerons *initialement neutre* et considérons les *surfaces d'équiaction* ou d'égale pression, limites N_1N' (fig. 8).

Ce conducteur, en vertu de sa conductibilité, possédera la même densité d'action dans toute son étendue et prendra la déformation qui correspond à la surface d'équiaction moyenne N. Dans cette région, il y aura donc

Digitized by Google

équilibre entre les éléments déformés et la pression extérieure, c'est-à-dire absence de manifestation électrique : on l'appelle *région neutre*. Mais cet équilibre n'existera

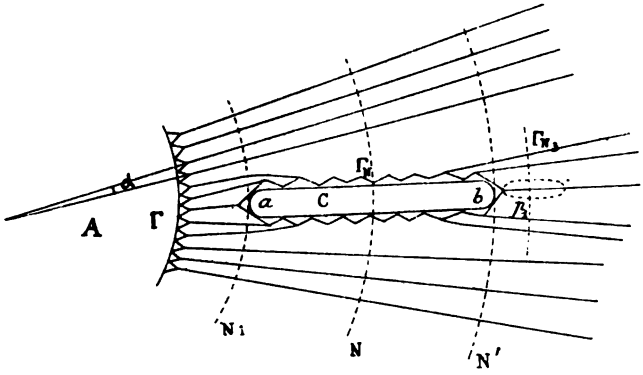


FIG. 8.

plus en *a* et en *b*. La déformation en *a* sera plus petite que celle qui correspond au milieu ambiant. Ou, en d'autres termes, l'élément sera aspirant au lieu d'être propulsif par rapport à ce milieu, c'est-à-dire *négatif*. L'inverse a lieu en *b*. Les lignes d'action du conducteur influençant pourront donc se raccorder avec les ions *a*. Nous réalisons un champ tendu ou *raccordé*.

Le nombre de lignes raccordées ou la *densité apparente* négative et positive qui apparaît sur un conducteur soumis à l'influence sera directement proportionnel à la différence de pression en N_1 et en N', ou à l'angle α que font entre elles deux lignes d'action consécutives, ou encore à la différence entre le nombre de lignes d'action qui entrent et qui sortent d'un plan.

Dans un champ constant qui serait déterminé par une

Digitized by Google

surface plane *indéfinie*, toute *densité apparente* disparaîtrait, bien que le champ d'action atteigne dans ces conditions son maximum d'intensité.

Si donc nous désignons par Δ la densité apparente, par Γ la densité d'action, nous aurons :

$$\Delta = \Gamma\alpha,$$

ou

$$\Delta = \Gamma \times \frac{a}{r},$$

r représentant le rayon de courbure de la surface du conducteur influençant et a une constante.

Nous aurons donc, pour $r = \infty$ ou pour la surface plane, $\Delta = 0$.

Nous voyons donc que la densité *apparente* est nulle pour une surface plane; mais si l'on considère cette densité comme *réelle*, ainsi que le veut la théorie actuelle, on est conduit à cette conclusion paradoxale et contraire à l'observation que deux lames planes parallèles chargées au même potentiel, ne peuvent en aucun cas exercer d'action mutuelle. La *cause* de l'action, le fluide ou les électrons d'un signe donné, en excès, ont cessé d'être présents. Or, puisqu'il ne peut y avoir d'effet sans cause, aucune action réciproque ne peut se manifester.

Si nous retirons le conducteur influencé du champ, il reprendra nécessairement la déformation qui correspond au zéro conventionnel de l'espace. La variation de déformation subie aura pour mesure Γ_N, qui correspond à la région neutre.

Mais si nous établissons le contact, le conducteur influencé prendra la déformation Γ, et lorsque nous le retirons, il conserve une déformation qui a pour mesure

Digitized by Google

$\Gamma - \Gamma_{N_2}$, N_2 représentant la surface d'équiaction de la ligne neutre lorsque le conducteur influencé se trouve à une distance infiniment petite du conducteur ; c'est-à-dire qu'il conservera une charge, laquelle serait nulle dans le cas de la surface plane indéfinie ; le champ étant constant, on a $\Gamma = \Gamma_{N_2}$. La même condition est nécessairement réalisée si l'on touche l'intérieur d'un conducteur à l'aide d'un plan d'épreuve qui s'y trouve entièrement plongé.

Considérons maintenant le cas d'un champ variable, par exemple celui qui se développe autour d'un ellipsoïde et supposons que le conducteur mis en contact soit très long. Γ_{N_2} sera alors négligeable et la déformation définitive, qui a pour mesure $\Gamma - \Gamma_{N_2}$, sera toujours égale à Γ. En d'autres termes, quel que soit le point touché, quel que soit le rayon de courbure, nous observons toujours la même déformation.

Ce que l'on exprime en disant que le potentiel est le même en tous les points d'une surface, quel que soit son rayon de courbure, que l'on considère la surface intérieure ou la surface extérieure. On le démontre en mettant la surface en contact avec un électromètre à l'aide d'un fil long et fin.

Lorsque nous considérons un conducteur de faible longueur, $\Gamma - \Gamma_{N_2}$ varie nécessairement avec le rayon de courbure, le champ d'action auquel correspond Γ_{N_2} est d'autant plus faible que le rayon de courbure est plus petit ; il en sera par conséquent de même de Γ_{N_2}, et $\Gamma - \Gamma_{N_2}$ sera alors le plus grand. Ce qui portait les physiciens à croire que la substance électrique était là en plus grande abondance.

Il résulte de l'ensemble de ce que nous venons de dire que nous pourrons tracer le cycle des variations de la

Digitized by Google

déformation potentielle d'un conducteur que l'on déplace dans le champ et mis momentanément en contact avec un conducteur électrisé.

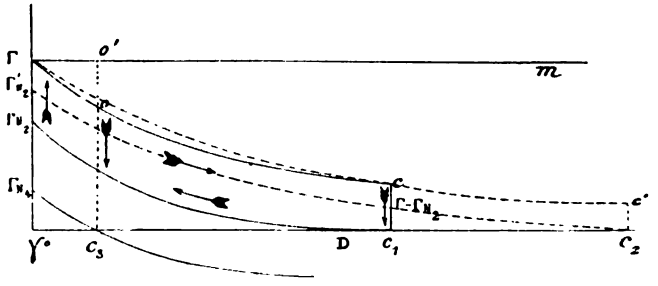


FIG. 8_2.

Considérons deux axes rectangulaires (fig. 8_2); marquons en abscisses la distance D de l'extrémité *a* du conducteur influencé, à la surface A (fig. 8) et en ordonnée la déformation potentielle. Plaçons d'abord le conducteur influencé à une distance *e*, telle que l'intensité du champ soit négligeable; à mesure que nous le rapprocherons de A, sa déformation croîtra en suivant la courbe $c_1 \Gamma_{N_2}$, puis au moment du contact il prendra la déformation Γ. Si ensuite nous ramenons le conducteur à la même distance, il subira la même déformation $c_1 \Gamma_{N_2}$, en sens inverse de celle subie pendant la première phase du cycle; il subira, en un mot, la transformation Γ*c* figurée par une courbe parallèle à $c_1 \Gamma_{N_2}$ et conservera la déformation $cc_1 = \Gamma - \Gamma_{N_2}$.

A mesure que la divergence du champ diminue pour tendre vers le parallélisme, la distance de c_1 à l'origine, pour laquelle l'intensité du champ devient négligeable,

Digitized by Google

s'accroît, et les déformations produites pendant la première et la troisième phase s'accroissent également. On a donc $\Gamma'_{N_2} > \Gamma_{N_2}$ ou $c'c_2 < cc_1$. En d'autres termes, la déformation *acquise* en dehors du champ diminue à mesure que s'accroît le rayon de courbure.

Supposons qu'étant en c_3, dans un champ divergent, le conducteur influencé ait été mis momentanément à la terre, à l'aide d'un long fil par exemple. En s'approchant du conducteur, il subira la transformation $c_3\,\Gamma_{N_4}$, au contact $\Gamma_{N_4}\Gamma$, puis en s'éloignant $\Gamma\,0$.

Si à ce moment nous établissons le contact avec la terre, la déformation correspondra de nouveau au point figuratif c_3.

Si enfin nous accroissons encore la distance D, la déformation devient négative et la courbe traverse l'axe des abscisses.

Considérons maintenant le cycle parcouru dans le champ uniforne, et dans les mêmes conditions. Celui-ci sera représenté par le rectangle $c_3\gamma_0\,\Gamma O'$.

Considérons encore le cycle représentant les variations de la déformation lorsque l'on introduit une petite sphère A chargée, dont la déformation est Γ', dans une sphère B relativement grande dont la déformation est Γ.

Lorsque nous approchons A de B depuis le point *a* (fig. 8_3) supposé à l'infini jusqu'à D, c'est-à-dire jusqu'à la surface de la sphère B, A prend la déformation $\Gamma + \Gamma'$ qu'elle conserve pendant tout le parcours du diamètre D, à l'intérieur de la sphère B. Lorsque l'on établit le contact, la déformation de A devient égale à celle de B, c'est-à-dire Γ. Si enfin nous retirons A, celle-ci subira la transformation indiquée par la ligne figurative $c'b'a'$, parallèle à *cba*.

Digitized by Google

La déformation finale correspondra donc au zéro de l'espace.

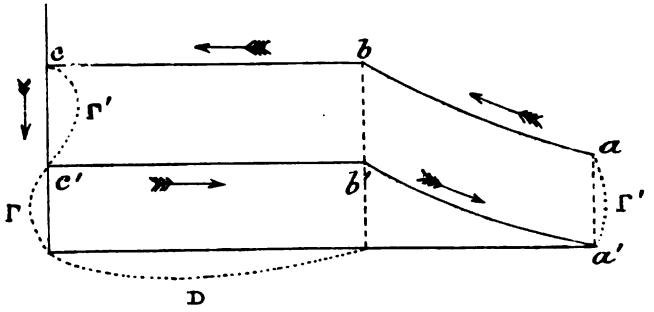


FIG. 8_3.

Voici maintenant ce qui se passe lorsque l'on met un conducteur relativement court p en contact avec le conducteur soumis à l'influence (fig. 8).

Considérons le conducteur C influencé par le conducteur A et subissant dans toute son étendue la déformation correspondant à la surface d'équiaction Γ_N. Supposons que l'on vienne à établir le contact en a et que par conséquent le plan d'épreuve p (ce qu'on appelle plan d'épreuve, nous considérons un objet de forme différente) acquière la déformation correspondant à Γ_N. En retirant ce plan dans le champ, il se produit la déformation inverse Γ_{N_2}, mais qui ne compense jamais la déformation acquise au contact; les choses se passent de même que dans le cas du corps isolé que nous avons considéré d'abord.

Mais si nous établissons le contact en des points de plus en plus rapprochés du conducteur A, l'induction inverse Γ_{N_2} s'accentuera de plus en plus, puisque l'inten-

Digitized by Google

sité du champ s'accroît, et il arrivera un moment où la déformation acquise au contact sera complètement détruite par cette induction lorsque $\Gamma_N = \Gamma_{N_s}$. Nous aurons atteint alors la région neutre.

Enfin, nous rencontrerons la région a pour laquelle, après le contact, l'induction inverse dépasse Γ_N, et nous voyons alors notre plan d'épreuve doué d'une déformation négative, si A est positif, et inversement s'il est négatif; on a alors $\Gamma_N - \Gamma_{N_s} < 0$. La densité apparente Δ de p change de signe.

Lorsque l'on met le conducteur influencé en contact, à l'aide d'un fil long et fin, avec un électroscope placé en dehors du champ, il indique naturellement, ainsi que l'ellipsoïde, le même potentiel, quel que soit le point du conducteur c touché par le fil.

Il nous reste à dire un mot du plan d'épreuve proprement dit, c'est-à-dire d'une lame très mince et isolée mise en contact avec le conducteur. Si nous la supposons d'épaisseur négligeable, nous aurons sensiblement $\Gamma_N = \Gamma_{N_s}$, c'est-à-dire qu'un pareil plan ne devrait ramener aucune électricité.

Il est facile de reconnaître par l'expérience que ce qui se passe est beaucoup plus compliqué dans ce cas particulier, car les lames minces de même que les pointes déterminent une émission ionique, semblable à l'aigrette, même en l'absence de tout phénomène lumineux. Le milieu environnant devient alors conducteur, et les choses se passent à peu près comme si le plan d'épreuve restait relié au conducteur, alors que la distance qui les sépare est déjà considérable. Cette manifestation n'est du reste jamais complètement nulle, même dans les cas précédents.

Digitized by Google

§ 2. — Déformation critique d'un conducteur.

Considérons un conducteur *i* de longueur indéfinie influencé par le corps A (fig. 9), positif, par exemple.

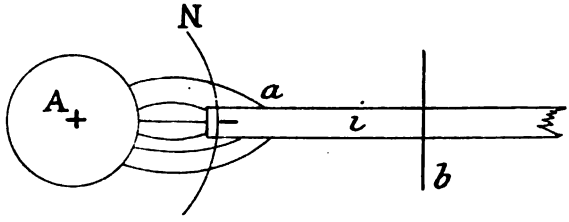


Fig. 9.

Nous pourrons admettre pratiquement que sa déformation est également zéro, sa capacité étant très grande, et le raccordement des lignes d'action se fera sensiblement comme si ce conducteur était à la terre. On constate en *a* l'apparence négative.

Supposons maintenant qu'on vienne à communiquer à *i* une déformation potentielle positive croissante, la région neutre qui était très éloignée de *a* s'en rapprochera progressivement, et il arrivera un moment où la déformation positive atteindra la valeur correspondant à la surface d'équiaction . A partir de ce moment, l'apparence négative disparaît ou, en d'autres termes, nous ne constatons plus la tension des lignes d'action; l'action attractive cesse de se manifester, il n'y a ni attraction ni répulsion. *Nous dirons qu'à ce moment* i *a atteint la déformation critique.*

Si nous accroissons encore la déformation de *i*, l'appa-

Digitized by Google

rence positive naît sur le conducteur i, et à l'action de tension l'action répulsive commence à se substituer.

On peut encore dire que la déformation potentielle critique est atteinte du moment où l'action répulsive des lignes d'action β fait équilibre à leur action de tension α (fig. 9_2).

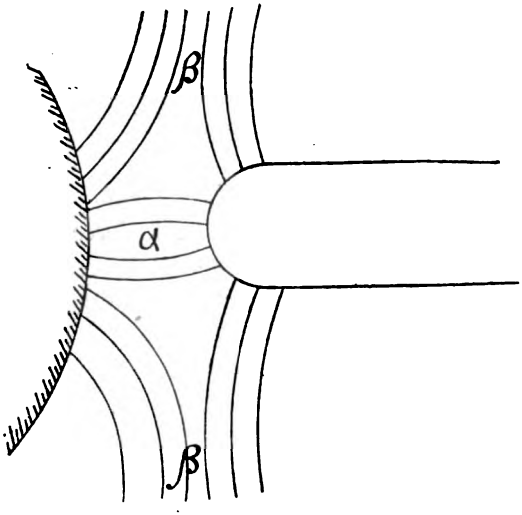


Fig. 9_2.

On voit le parallèle s'établir ici d'une manière parfaite entre ce qui se passe dans la phase éther et dans la phase atomique.

La température correspond à la déformation potentielle, et lorsque celle-ci est suffisamment élevée, nous voyons l'action contractile ou de tension superficielle des liquides disparaître, c'est-à-dire s'équilibrer par l'action d'expansion.

Nous dirons donc que deux surfaces en présence sont

Digitized by Google

électrisées de nom contraire si la différence de déformation potentielle est telle que la déformation critique n'est pas atteinte pour la surface dont la déformation potentielle est la moins éloignée du potentiel zéro.

Au contraire, les électricités sont dites de même nom si le potentiel critique est dépassé.

Si nous soumettons un conducteur de longueur indéfinie à l'influence, et si ensuite nous réduisons sa longueur en coupant en *b* le conducteur *i* (fig. 9), sa déformation potentielle restera ce qu'elle était avant la séparation, sur la portion restée immobile.

De même, si le potentiel de ce dernier tronçon est différent de zéro et si nous l'y ramenons à l'aide d'un conducteur mis momentanément à la terre, il se maintiendra à ce potentiel zéro différant de celui du milieu ambiant même après la suppression du contact avec la terre.

Nous voyons ici apparaître une différence entre l'*influence calorifique* et l'*influence électrique*.

Si nous venons à refroidir le conducteur en le ramenant au zéro conventionnel, puis, cette opération étant terminée, si nous abandonnons le conducteur à lui-même, il reprendra spontanément sous l'action de A (fig. 1) sa température primitive.

Le corps reprend la température ambiante parce que dans ce milieu existent des vibrations capables d'accroître la force vive du corps.

Pour que le conducteur influencé, momentanément mis à la terre, puisse reprendre son potentiel primitif, il faudrait également qu'il existât, dans le milieu ambiant, des vibrations capables de rendre ce milieu conducteur de l'énergie électrique.

Digitized by Google

Le corps serait induit par le milieu vibrant.

Jusqu'ici, il y a une similitude entre les phénomènes calorifiques et électriques.

Dans le cas de l'influence, aucune vibration, c'est-à-dire aucune variation de cette nature n'existe dans le milieu; le potentiel dans l'influence est dû à l'induction préexistante.

Une fois mis à la terre, l'influence perd définitivement son potentiel primitif.

D'autre part, l'absence de toute vibration empêche le phénomène d'induction de se reproduire.

Donc, pour que le corps conducteur puisse prendre le potentiel du milieu, il faut tout d'abord qu'il y ait dans ce milieu des fibres gyrostatiques et que le corps soit induit par son introduction dans ce milieu. Le potentiel disparu par la mise à la terre, le milieu n'a pas la faculté d'induire un nouveau potentiel par suite de l'absence du travail.

Nous voyons se vérifier le principe qui régit la transmissibilité de l'énergie formulé au paragraphe premier.

Le mouvement vibratoire qui préside à la transmission de l'énergie calorifique permet à l'énergie chaleur de se régénérer sur le conducteur refroidi, et nous verrons plus loin que le potentiel électrique se régénère de la même manière si, au lieu de plonger le conducteur dans un champ où l'équilibre dynamique est réalisé, on le plonge dans un *champ pulsant*.

Un cas particulier de potentiel critique très intéressant est celui d'un conducteur initialement à l'état neutre et plongé dans un champ d'action uniforme, tel qu'il est réalisé par une surface plane illimitée ou à l'intérieur

Digitized by Google

d'un conducteur; dans ces conditions, la région neutre envahit tout le conducteur influencé. Le potentiel critique sera donc atteint et, de plus, toute apparence électrique disparaît.

Nous pouvons préciser davantage la signification de la déformation potentielle critique.

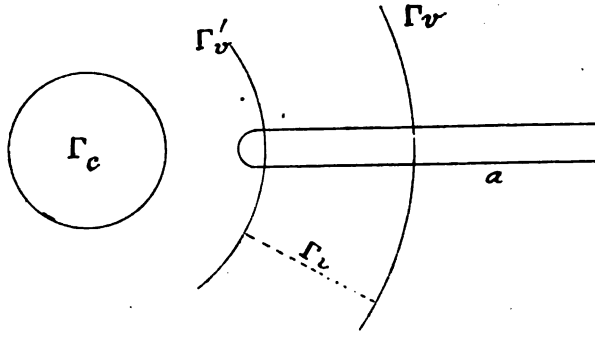


Fig. 10.

Considérons, en effet, une sphère (fig. 10) dont la densité d'action est $\Gamma_c = 1$, et plongeons dans le champ d'action un conducteur allongé a, initialement neutre, dont la déformation potentielle est Γ_v, c'est-à-dire correspondant à la surface d'équiaction passant par la ligne neutre.

La déformation critique sera atteinte si l'on accroît la déformation de l'influence d'une quantité Γ_i, qui aurait pu, du reste, lui avoir été communiquée initialement.

La déformation critique *initiale* sera définie par l'équation

$$\Gamma_i = \Gamma'_v - \Gamma_v$$

Si nous communiquons au conducteur a une déforma-

Digitized by Google

tion initiale $\Gamma'_i > \Gamma_i$, il y aura répulsion, et attraction dans le cas contraire.

Relation que l'on peut encore écrire :

$$\Gamma'_i > \Gamma'_v - \Gamma_v.$$

Donc, le nombre N des lignes d'action agissantes pour déterminer l'action à distance aura pour expression :

$$N = \Gamma'_i - (\Gamma'_v - \Gamma_v).$$

L'action sera répulsive si le second membre est positif; elle sera attractive dans le cas contraire.

Si le corps influencé est très petit, on peut admettre $\Gamma_v = \Gamma'_v$, c'est-à-dire que le potentiel critique est immédiatement atteint.

Représentons par A l'action à distance exercée par les N lignes d'action; nous aurons :

$$A = N \times \text{const} = \Gamma'_i \times a,$$

a représentant une constante.

Mais si nous remarquons que le nombre des lignes d'action agissantes varie en raison inverse du carré de la distance du centre de la sphère, nous aurons encore :

$$A = \frac{\Gamma'_i}{r^2} a,$$

r représentant cette distance.

Si enfin Γ_c, au lieu d'être pris égal à l'unité, affecte une valeur différente, le nombre de lignes d'action étant proportionnel à cette grandeur, nous aurons :

$$A = \frac{\Gamma'_i \times \Gamma_c}{r^2} a,$$

Digitized by Google

c'est-à-dire que *les actions sont inversement proportionnelles au carré des distances et directement proportionnelles au produit des densités d'action agissantes.*

Si le corps influencé est très allongé, on peut écrire $\Gamma_v = 0$, d'où

$$N = \Gamma'_i - \Gamma'_v.$$

Pour que la déformation critique soit atteinte, il faut donc $\Gamma'_i = \Gamma'_v$.

Si, enfin, nous considérons un champ constant, émanant d'une lame plane indéfinie, on a $\Gamma'_v = \Gamma_v$, ou

$$N = \Gamma'_i,$$

c'est-à-dire que le potentiel critique est atteint et, dès lors, tout conducteur doué d'une déformation *initiale*, aussi petite que l'on veut, sera sollicité, suivant le signe de sa déformation potentielle, par la surface plane, dont la densité apparente Δ est nulle.

Considérons donc le cas où l'on introduit dans un champ parallèle une petite sphère, par exemple, *possédant un potentiel initial.* Dans ces conditions, nous superposons à ce champ parallèle un champ divergent déterminé par la petite sphère. Si nous déplaçons cette sphère vers le conducteur plan, supposé de même signe, nous éprouverons une résistance qui ne variera pas tant que la distance sera suffisante pour que l'action du champ divergent soit sans influence sensible sur le conducteur plan. Mais lorsque la distance sera devenue assez petite pour que cette action ne soit plus négligeable, la force répulsive croîtra jusqu'au contact. En un mot, la variation du potentiel ne sera plus constante.

Digitized by Google

Nous pouvons déjà résumer les conclusions de ce que nous venons de dire de la manière suivante :

La théorie du potentiel, considérée indépendamment de toute conception sur la nature de l'électricité, amène à cette conséquence :

Si l'on considère, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, une surface plane illimitée développant un champ constant, et si l'on plonge un conducteur dans ce champ, il prend la déformation potentielle de celui-ci, mais si on le ramène dans le champ au potentiel zéro, il reprend également ce potentiel zéro. Mais puisque l'intensité du champ est indépendante de la distance, le résultat est le même, que nous établissions le contact du conducteur avec la surface ou que nous ne le fassions pas.

On dit alors que *la densité électrique est nulle* ou qu'il n'y a pas d'électricité.

Nous sommes donc d'accord avec la théorie du potentiel, *mais cette conclusion permet de démontrer rigoureusement que l'hypothèse des fluides et des électrons est illégitime.*

En effet, rien ne peut nous empêcher de supposer l'existence de corpuscules positifs ou négatifs en excès sur un conducteur plan illimité, et *la densité électrique pourrait ne pas être nulle,* un conducteur mis en contact avec cette surface pourrait ramener de l'électricité, *ce qui est en opposition formelle avec la théorie admise.*

La densité électrique apparente Δ *représente donc une quantité proportionnelle à la déformation potentielle qu'un petit conducteur, mis en contact avec la surface considérée, est susceptible de conserver en dehors du champ.*

La théorie du potentiel, en admettant une action à distance d'une surface plane, lui attribue un agent. Si cet agent était la densité conçue par la théorie des électrons,

Digitized by Google

sa valeur devrait être nulle, étant donné que sa grandeur est inversement proportionnelle au rayon :

$$F = 2\pi\Delta = 2\pi \frac{a}{R} = 0 \text{ pour } R = \infty.$$

Ce que l'on doit introduire alors, c'est la considération de la grandeur Γ, de la densité *réelle* que l'on peut définir comme mesurant l'action susceptible d'être exercée par l'unité de surface.

On pourra nous demander maintenant si cette nouvelle densité Γ ne peut pas représenter les fluides ou les électrons qui ont été admis jusqu'à présent. Nous pouvons répondre que non, avec la même certitude, car ainsi que nous allons le démontrer rigoureusement, Γ *doit être indépendant du rayon de courbure*, cette densité est la même à l'intérieur et à l'extérieur d'un conducteur, elle est encore la même dans toute l'étendue d'un conducteur soumis à l'influence. Or, on sait qu'il ne peut en être ainsi dans la théorie des électrons.

Cette grandeur représente donc bien le nombre de lignes d'action qui sortent de la surface d'un conducteur, *elle mesure la déformation potentielle.*

On peut dire que c'est la confusion qui a régné jusqu'à présent entre les grandeurs Γ et Δ, et le fait d'avoir pris la densité apparente Δ pour une réalité, qui a permis l'éclosion de la regrettable théorie des corpuscules électriques, laquelle aura pour résultat de retarder pendant de nombreuses années encore le progrès des sciences physiques. Qu'on se souvienne qu'il a fallu cent cinquante ans pour faire disparaître la croyance aux corpuscules lumineux.

Digitized by Google

Espérons que le progrès ne sera pas aussi lent pour ce qui concerne l'électricité.

Nous ne contestons cependant pas que la théorie des corpuscules n'ait suggéré des recherches intéressantes, lesquelles considérées isolément semblent confirmer cette hypothèse. Mais les faits qui sont invoqués ne sont nullement en opposition avec les idées que nous défendons.

Tâchons surtout de voir le problème de la nature dans ses grandes lignes d'abord, dans ses détails ensuite, évitons le danger qui eût peut-être réduit à néant l'œuvre de Képler si Tycho avait pu lui fournir des mesures aussi précises que celles que nous possédons actuellement.

§ 3. — Théorie du potentiel.

Considérons une petite surface s (fig. 11), plane, par exemple, à laquelle on a communiqué une déformation

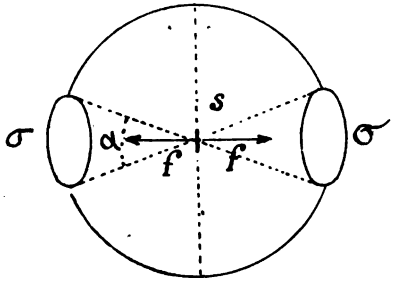


Fig. 11.

initiale γ. Supposons-la placée au centre d'une sphère dont la surface est occupée par des atomes ayant subi une déformation Γ.

Digitized by Google

Cela étant, si nous découpons par la pensée deux calottes circulaires σ, placées aux deux extrémités d'un même diamètre, les forces f exercées sur la surface s par les actions qui en émanent s'équilibrent et ont chacune pour mesure $\frac{\sigma\Gamma\gamma s}{R^2}$, R représentant le rayon de la sphère.

Ces actions f seront encore les mêmes si la surface s est transportée en s' (fig. 12), si l'on suppose que l'angle α n'a pas varié.

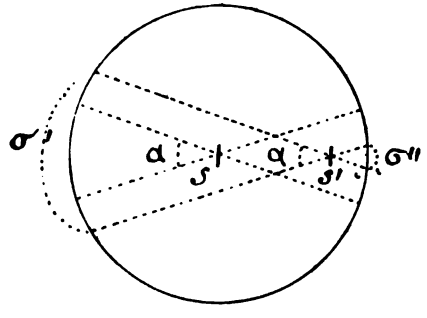


Fig. 12.

En effet, les actions variant en raison inverse du carré de la distance, la diminution d'action résultant de l'accroissement de la distance de σ' est exactement compensée par l'accroissement de sa surface, et inversement pour ce qui concerne la surface σ''.

Le même raisonnement est évidemment applicable à un angle quelconque, et si nous le prenons égal à 180° (fig. 13), σ sera égal à $2\pi R^2$, d'où

$$f = \frac{2\pi R^2 \times \Gamma\gamma s}{R^2}.$$

Digitized by Google

Mais, ainsi que nous venons de le démontrer, la valeur de f ne varie pas avec la position de s; l'action exercée par la portion de sphère abc sur s' sera toujours égale

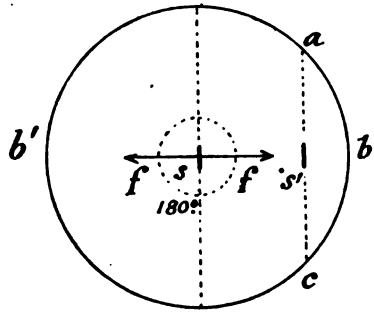


Fig. 13.

à f, et de même la portion de sphère $ab'c$ exercera toujours la même action f en sens contraire.

Nous pourrons donc considérer une calotte sphérique abc aussi petite que nous le voudrons sans rien changer aux conditions d'équilibre.

Mais nous voyons que si l'on vient à dépasser la surface qui est occupée par les atomes, la force f exercée par la calotte infiniment petite, au lieu d'équilibrer celle exercée par le restant de sphère, s'y ajoute.

Si donc la déformation γ est de même signe que Γ, il se développera une action répulsive, et dans le cas contraire une action attractive qui aura pour mesure

$$F = 2f = \frac{4\pi R^2 \times \Gamma\gamma s}{R^2},$$

ou, si l'on pose $\gamma = 1$, $s = 1$, nous aurons que la force

Digitized by Google

au contact aura pour expression :

$$F = 4\pi\Gamma. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Supposons maintenant que la surface s vienne à s'éloigner d'une quantité D de la surface de la sphère; l'expression s'écrira alors :

$$F = \frac{4\pi R^2 \Gamma \gamma s}{(R + D)^2},$$

ou encore, si nous supposons $\Gamma = \gamma$:

$$F = \frac{4\pi R^2 \Gamma^2 s}{(R + D)^2},$$

d'où l'on peut tirer :

$$\Gamma = \left(1 + \frac{D}{R}\right)\sqrt{\frac{F}{4\pi s}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Pour la sphère de rayon infini, on aura $R = \infty$ ou

$$\Gamma = \sqrt{\frac{F}{4\pi s}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Il en est de même si l'on fait $D = 0$. Donc au contact Γ n'est pas une fonction du rayon de courbure.

La densité d'action considérée à la surface des conducteurs est indépendante du rayon de courbure, elle est la même que ce rayon soit positif ou négatif, que l'on considère la surface intérieure ou la surface extérieure d'un conducteur, et dans le cas des surfaces planes indéfinies la densité d'action conserve la même valeur à toute distance, de même que si l'on considérait un faisceau de rayons parallèles.

Il est curieux de constater que les physiciens qui

Digitized by Google

traitent depuis de longues années la théorie du potentiel n'aient pas remarqué que lorsqu'ils introduisaient la notion de la densité électrique, celle-ci, contrairement à ce qui se passe en apparence, doit être indépendante du rayon de courbure. C'est là une des meilleures preuves de la grande difficulté que nous éprouvons tous à nous séparer des idées admises.

Si, au lieu de considérer la sphère, nous considérons la demi-sphère ou le plan, il faudra substituer à la considération de F la considération de f. Les équations 1, 2 et 3 s'écriront respectivement :

$$f = 2\pi\Gamma \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$\Gamma = \left(1 + \frac{D}{R}\right)\sqrt{\frac{f}{2\pi s}} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

$$\Gamma = \sqrt{\frac{f}{2\pi s}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Cela étant, la quantité totale d'énergie-matière *extériorisée* dans la phase ionique Q, que l'on désigne sous le nom de quantité d'électricité, sera proportionnelle à la déformation, elle aura pour mesure la densité d'action Γ multipliée par la surface *extérieure* de la sphère.

D'autre part, nous savons que pour amener un conducteur portant une unité d'action depuis l'infini jusqu'à la surface d'une sphère douée d'une déformation Γ de même signe, il faut développer un travail égal à $\frac{Q}{R}$ ou à $\frac{\Gamma S}{R}$, R représentant le rayon de la sphère. Nous pouvons

Digitized by Google

écrire la relation

$$Q = K \times \frac{Q}{R} \text{ ou } K = \frac{Q}{\frac{Q}{R}} = \frac{\Gamma S}{\frac{\Gamma S}{R}}$$

K représentant un coefficient que l'on désigne sous le nom de *capacité électrique* du conducteur.

La capacité électrique représente donc la quantité d'action ou la force susceptible d'être engendrée par un conducteur capable de déterminer l'unité de travail potentiel.

Nous pouvons encore écrire, d'après cette relation :

$$K = R,$$

c'est-à-dire que la capacité a pour mesure le rayon de la sphère.

Cette manière de définir la capacité électrique est absolument rigoureuse, mais elle présente l'inconvénient d'être peu claire. On peut encore dire que la capacité électrique d'un conducteur représente *la quantité d'électricité* CAPTABLE *ou apparente d'un conducteur, la déformation potentielle étant égale à l'unité.*

Considérons un conducteur sphérique de rayon R dont la densité d'action est Γ. Supposons encore, afin de rendre l'explication claire, que l'on dispose, suivant la direction d'un rayon, un conducteur dont la longueur est aussi grande qu'on le voudra. Admettons maintenant que le rayon de la sphère devienne infini. Le champ d'action deviendra alors constant et le conducteur allongé possédera la même déformation potentielle que la sphère. En d'autres termes, la quantité d'électricité libérable sera nulle, le contact de ces deux conducteurs ne modifiera rien. La capacité sera égale à zéro. Si le rayon diminue,

Digitized by Google

toutes choses étant égales, la quantité d'électricité libérable croîtra dans le même rapport. Nous pourrons donc dire que la quantité d'électricité libérable sera directement proportionnelle à la quantité d'électricité réelle, répartie sur la sphère ΓS, et inversement proportionnelle au rayon de la sphère.

D'où

$$K' = \frac{\Gamma S}{R\Gamma} = \frac{4\pi R^2 \Gamma}{\Gamma R} = 4\pi R,$$

En partant de cette considération, nous retrouvons donc cette relation que la capacité d'une sphère est proportionnelle à son rayon.

Au lieu de considérer la totalité de la surface de la sphère, découpons maintenant par la pensée une petite calotte sphérique de surface s, et considérons exclusivement la capacité de celle-ci ; elle aura pour mesure :

$$K' = \frac{s}{R},$$

c'est-à-dire que la capacité de cette petite surface considérée isolément devient nulle lorsque le rayon de courbure est infini. La densité électrique *apparente* est nulle, *elle est inversement proportionnelle au rayon de courbure;* donc, cette surface ne pouvant pas contenir cette électricité, sa capacité est nécessairement nulle.

Nous nous rencontrons donc ici avec l'ancienne théorie, d'après laquelle un plan d'épreuve, mis en contact avec une surface plane indéfinie, portée à un potentiel quelconque, ne peut ramener aucune électricité; d'où l'on concluait qu'il n'y en avait pas.

Nous pourrons écrire finalement, si nous représentons

Digitized by Google

par V le potentiel :

$$Q = \frac{K'}{4\pi} V,$$

c'est-à-dire que *la quantité d'électricité réelle renfermée dans un conducteur est égale à la quantité apparente rapportée à une déformation égale à l'unité, multipliée par le potentiel et divisée par* 4π.

Écrivons encore

$$\Gamma = \frac{Q}{S} = \frac{\Gamma S}{S} = \frac{\Gamma S}{4\pi R^2} = K \frac{\Gamma S}{R} \times \frac{1}{4\pi R^2}.$$

Ou encore, si nous représentons par V la fonction potentielle $\frac{\Gamma S}{R}$, nous aurons :

$$\Gamma = \frac{KV}{4\pi R^2},$$

et puisque $K = R$:

$$\Gamma = \frac{V}{4\pi R}, \quad \text{ou} \quad R = \frac{V}{4\pi \Gamma},$$

ou

$$V = 4\pi R \Gamma.$$

Si l'on considère des sphères douées de même densité d'action, *le travail potentiel est proportionnel au rayon de la sphère.*

Le potentiel d'une sphère de rayon infini est donc égal à l'infini, et il en est nécessairement de même d'une surface plane dont le potentiel est égal à $2\pi R\Gamma$.

Ceci est, du reste, évident à priori, car le champ parallèle conservant toute son intensité jusqu'à l'infini, le travail correspondant au produit d'une force finie par l'infini sera nécessairement égal à l'infini.

Digitized by Google

Si l'on supposait la densité Γ variable avec le rayon et V constant, on serait conduit à cette conclusion paradoxale que pour $R = \infty$ on aurait $\Gamma = 0$. Nous venons de démontrer qu'il en est autrement (relations 3 et 6). On se trouve de plus immédiatement conduit à cette conclusion, contraire à l'observation, que deux lames parallèles portant des charges de même nom ne pourraient exercer aucune action répulsive réciproque. Il devrait nécessairement en être ainsi, car la densité devenant nulle, la *cause* capable de déterminer l'action cesserait d'exister.

Nous pourrons encore écrire :

$$Q = 4\pi R\Gamma \times K,$$

et puisque $K = R$:

$$Q = 4\pi R^2 \times \Gamma.$$

Relation évidente à priori, la quantité d'électricité *réelle* répartie sur une sphère étant nécessairement égale au produit de la densité *réelle* multiplié par sa surface.

Représentons d'une manière générale le facteur $4\pi R^2$ par Σ; nous écrirons alors :

$$Q = \Sigma\Gamma.$$

Nous désignerons Σ sous le nom de capacité *réelle;* elle représente la quantité d'électricité répartie sur un conducteur dont la déformation potentielle est égale à l'unité.

La capacité K sera la *capacité apparente*, car dans la relation $Q = KV$, la quantité *réelle* d'électricité (quantité d'énergie-matière extériorisée) Q est exprimée en fonction de la capacité *apparente*.

Lorsque l'on introduit la fonction potentielle dans le

Digitized by Google

cas d'une surface plane, on lui attribue implicitement une signification différente, laquelle du reste ne change en rien le résultat final.

On considère non plus le travail correspondant à un déplacement depuis l'infini jusqu'à la surface considérée S, mais bien depuis une surface N qui se trouve à une distance déterminée D (fig. 14).

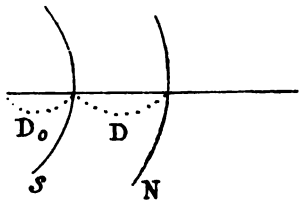


FIG. 14.

Nous considérons en un mot *un potentiel* U *par rapport à une surface équipotentielle* N.

Considérons une surface sphérique S à laquelle la fonction potentielle est applicable; nous aurons :

$$U = \int_{D_0}^{\infty} F d.D - \int_{D_0+D}^{\infty} F d.D,$$

D_0 étant compté à partir d'une origine arbitraire.

Mais si nous considérons la surface N à une distance telle de la surface S que D soit négligeable par rapport au rayon de la sphère, nous pourrons admettre F constant et le faire sortir du signe d'intégration.

Nous aurons alors :

$$U = F \int_{D_0}^{\infty} dD - F \int_{D_0+D}^{\infty} dD = FD.$$

Digitized by Google

Pour une sphère de rayon infini, cette condition est satisfaite pour toute valeur de D.

Lorsque l'on dit que le travail est égal à la différence de potentiel entre deux surfaces considérées, cela peut encore s'exprimer en disant que c'est la différence qui existe entre les travaux nécessaires pour amener de l'infini, l'unité de charge à chacune de ces surfaces. Or, remarquons que cette différence affectera toujours une valeur réelle plus grande que zéro, quel que soit le degré de divergence du champ, et il en sera encore ainsi lorsque le champ sera parallèle. Alors cette différence s'écrit sous la forme indéterminée $\infty - \infty$. Mais toute indétermination disparaît si l'on substitue à la considération de la différence de potentiel la considération du travail ayant pour mesure le produit de la distance qui sépare les deux surfaces considérées par la force *moyenne*, laquelle devient simplement constante dans un champ parallèle.

En réalité, on peut dire que le potentiel varie dans un champ *parallèle*, de même que dans un champ divergent; il résulte de ceci que si nous considérons une lame plane indéfinie chargée et déterminant un champ parallèle, et si nous introduisons dans ce champ une petite sphère chargée d'une manière identique, le potentiel de cette sphère variera avec sa distance à la surface plane considérée. De même le potentiel d'une masse pesante varie avec la hauteur, même si l'on supposait le champ terrestre constant.

Une série de surfaces planes normales à un champ parallèle et situées à des distances différentes ne sont pas des surfaces équipotentielles, bien qu'elles soient coupées par le même nombre de lignes d'action, par unité de surface.

Digitized by Google

Pour une surface plane, nous aurons de même $U = fD$, qui est applicable pour toute valeur de D, attendu que, le champ étant constant, f l'est également.

Considérons donc le potentiel d'un conducteur S plan par rapport à une surface plane N (fig. 15), et remarquons que l'on a $f = 2\pi\Gamma$.

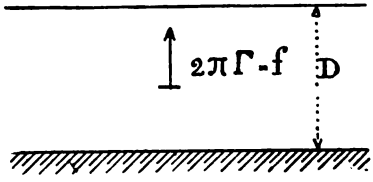


Fig. 15.

Le potentiel de la surface S par rapport au plan N sera

$$U = 2\pi\Gamma D,$$

si nous considérons un conducteur plan électrisé. Mais si nous placions en N un conducteur S′ dont la densité d'action serait la même que sur S, nous pourrions admettre qu'un travail égal et s'exécutant en sens contraire serait virtuellement capable de se produire.

Les choses se passent comme si l'on considérait deux corps rayonnants l'un vers l'autre et qui se trouvent en équilibre de température. Si l'on n'introduit pas la considération de ce travail virtuel, on est conduit à cette conclusion contraire à l'observation, que deux plateaux ayant même densité d'action n'exercent aucune action réciproque.

Nous aurons donc, dans le cas de deux plateaux S et S′ ayant même déformation potentielle, à considérer un travail double, chacun de ces travaux s'exécutant sous

Digitized by Google

l'action de forces dirigées en sens contraires, mais qui ne s'annulent pas :

$$2U = 4\pi\Gamma D.$$

Si nous supposons que les déformations potentielles soient égales, mais de signe contraire, le travail total sera le même, et les forces, au lieu de s'exercer en sens contraire, s'exercent dans le même sens, et nous aurons alors la différence U — (— U), numériquement égale à 2U, mais dont le résultat sera de déterminer une attraction au lieu de déterminer une répulsion des plateaux.

Reprenons maintenant l'équation (6) relative à l'action exercée par un plan

$$\Gamma = \sqrt{\frac{f}{2\pi s}}.$$

Combinant les équations, nous aurons finalement :

$$2U = U - (-U) = D\sqrt{\frac{8\pi f}{S}},$$

c'est-à-dire l'équation relative à l'électromètre de lord Kelvin.

Il importe surtout d'appeler l'attention sur ce fait que la valeur de 2U est la même pour une valeur de f déterminée, que l'on considère pour chacun des plateaux la même déformation potentielle ou bien que l'on considère pour un des plateaux une déformation positive, et pour le deuxième plateau une déformation égale, mais de sens contraire. Dans le premier cas, la force f est répulsive, dans le deuxième cas, elle est attractive.

Or, il est intéressant de remarquer que dans la théorie

Digitized by Google

du potentiel telle qu'elle est actuellement établie, la démonstration de la formule de lord Kelvin ne s'applique qu'au dernier cas. Voici, par exemple, la manière dont s'exprime S. Thomson :

« Représentons par U_1 le potentiel du disque mobile qui a une charge positive de densité Γ, et par U_2 le potentiel de la plaque fixe sur laquelle se trouve une charge de densité $-\Gamma$. La différence de potentiel $U_1 - U_2$ représente le travail qui doit être effectué sur une unité de charge positive pour la transférer de U_2 à U_1.

» Mais la force exercée sur une telle unité située entre les deux plaques sera une attraction $2\pi\Gamma$ due à la plaque mobile, au total égale à $4\pi\Gamma$, et si D est la distance entre les plaques, le travail = force × distance :

$$U_1 - U_2 = 4\pi\Gamma D.$$

» Si S est l'aire de la plaque mobile, $S\Gamma$ est la quantité totale d'électricité qui s'y trouve et, par conséquent, elle sera attirée par la plaque fixe avec une force $f = \Gamma \times S\Gamma$ (équation 6). »

Or, si l'on part de ce raisonnement et si l'on considère les deux valeurs de U positives et égales, ce travail sera nécessairement nul.

Nous aurons donc :

$$U_1 - U_2 = 4\pi\Gamma D = 0,$$

d'où $\Gamma = 0$, ce qui était conforme aux vues admises, puisqu'on admettait une densité électrique nulle à l'intérieur des conducteurs; mais ce qui est contraire à la réalité, car on aurait alors :

$$f = 2\pi\Gamma \times S\Gamma = 0.$$

Digitized by Google

En d'autres termes, deux lames parallèles chargées au même potentiel n'exercent aucune action réciproque. *Ce qui est contraire à l'observation.*

Nous voyons que dans l'étude des phénomènes électriques, on a à considérer les éléments suivants : 1° une *déformation potentielle* ou une *densité d'action*, identique en tous les points d'un conducteur, intérieurs ou extérieurs, déterminant des apparences électriques positives ou négatives, suivant l'état du milieu.

2° Le champ développé par la densité d'action, auquel correspond le *travail potentiel.*

Trois espèces de champs pourront être considérés : 1° le champ divergent; 2° le champ parallèle; 3° le champ constant.

Dans le champ divergent, le potentiel et l'intensité du champ sont variables. Dans le champ parallèle, l'intensité est constante et le potentiel est variable suivant la distance de l'unité de charge à la surface du conducteur. Enfin, dans le champ constant, que l'on pourrait également désigner sous le nom de champ isotrope, l'intensité du champ est constante et le potentiel du conducteur ne varie pas.

Ces recherches montrent que la méthode analytique, trop exclusivement mise en honneur par une école de physiciens, a été à elle seule impuissante à faire disparaître les paradoxes que comportait la théorie de l'électricité.

Il importe au contraire, autant que possible, de mettre simultanément en action la synthèse et l'analyse pour arriver à la connaissance des vérités de la science physique. On pourrait comparer l'usage de cette double méthode au percement d'une montagne attaquée simultanément par ses deux flancs.

Digitized by Google

Nous venons de voir que la théorie du potentiel, malgré toute la rigueur de ses raisonnements, se butte à des difficultés insurmontables, qui ne peuvent être vaincues que par la synthèse.

La théorie de la lumière avait cependant montré aux physiciens jusqu'à quel point la synthèse est indispensable au progrès des sciences physiques. On ne peut pas plus demeurer éternellement dans la considération abstraite d'un champ, qu'on n'a pu demeurer dans la contemplation d'un faisceau de rayons lumineux, sans se demander ce que cela représente.

§ 4. — **Induction électrostatique** (1).

L'un des puissants arguments qui militaient en faveur de la théorie des corpuscules électriques se trouvait dans cette circonstance que l'on a pensé jusqu'à présent qu'il était impossible d'induire une charge *régénérable* dans un champ électrique, à moins d'admettre un transport de ces corpuscules.

Nous nous proposons de montrer :

1° Qu'*un diélectrique peut se comporter comme un véritable conducteur*, sans qu'on puisse invoquer un transport de charge proprement dit ou une ionisation ; s'il en est ainsi, l'hypothèse du courant de convexion devient inutile ;

2° Que l'on peut induire une charge *régénérable* en

---

(1) De Heen, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, p. 685, 1902. Voir également *Prodrome de la théorie mécanique de l'électricité*, 1903, et *La matière*, 1905. Bruxelles, Hayez.

Digitized by Google

mettant rapidement en mouvement un conducteur dans un champ électrostatique.

L'induction électrostatique devient alors l'analogue de l'induction électromagnétique. Il n'y a donc là qu'une simple transposition de phase substantielle.

Cette dernière pensée m'a été en grande partie suggérée par M. Bronislawki, ingénieur-électricien. Nous désignons donc sous le nom d'induction électrostatique l'opération qu'il faut exécuter pour déterminer dans un conducteur un potentiel régénérable, auquel correspond ce que l'on appelle charge électrostatique. Nous le désignons sous le nom de régénérable, par cela que si l'on vient à l'éliminer, il se régénère spontanément, comme si ce conducteur était mis en rapport avec la source par contact conducteur.

Nous avons déjà remarqué que si l'on met un plan d'épreuve ou un conducteur de capacité négligeable en contact avec un conducteur à un potentiel déterminé, le premier prend une partie du potentiel du corps; mais, comme nous le verrons, il y a eu, au moment de ce contact, induction électrostatique.

On a pensé jusqu'à présent que les corps dits conducteurs jouissaient seuls de la propriété de communiquer des charges *régénérables*.

Nous allons voir que les diélectriques, tout aussi bien que les conducteurs, jouissent de cette propriété, à la condition de réaliser *artificiellement* dans les premiers le mécanisme qui existe *naturellement* dans les seconds, c'est-à-dire la *pulsation*.

Considérons un conducteur soumis à l'influence et relié à l'influençant par un certain nombre de lignes d'action. Le corps influencé sera, comme nous l'avons dit, au poten-

Digitized by Google

tiel moyen du champ dans lequel il se trouve. Quel moyen pourrons-nous employer pour rendre ce potentiel *régénérable?*

Il ne l'est évidemment pas dans les conditions normales, car si nous mettons le conducteur influencé à la terre, il prend le potentiel zéro *et le conserve.*

La seule manière de procéder consiste à briser partiellement ou totalement les lignes d'action qui unissent l influençant à l'influencé.

Supposons, en effet, qu'à un instant donné le corps influencé se trouve à un certain potentiel et séparé de l'influençant. A cet instant, les choses se passeront pour l'influencé comme s'il était en dehors du champ, et nous pourrons alors libérer par contact avec un conducteur une certaine quantité d'énergie électrique. Mais un instant après, l'influencé peut de nouveau subir l'action du champ, comme si on l'y introduisait de nouveau, et *reprendre* le potentiel qui y correspond, et ainsi indéfiniment.

Comment sera-t-il possible de déterminer les ruptures partielles ou totales des lignes d'action? Afin de faire comprendre notre pensée, faisons une comparaison et considérons une veine liquide s'échappant par un orifice pratiqué à la partie inférieure d'un cylindre muni d'un piston. Tant que le piston exerce une pression constante, la veine affecte une forme cylindrique régulière; mais si l'on vient à faire varier rapidement la pression ou, en d'autres termes, si l'on imprime au piston un mouvement vibratoire, la veine présente une série de nœuds et de ventres.

Dans cette image, la veine liquide représente la ligne d'action. Si celle-ci est continue, nous obtiendrons le

Digitized by Google

phénomène de l'influence, mais si le champ est vibrant, nous réaliserons la production des nœuds, c'est-à-dire des *ruptures partielles* de fibres, la production de charges régénérables si l'on vient à les libérer par contact.

Il est essentiel de remarquer que les vibrations que nous considérons n'ont nullement l'amplitude qui correspond à un changement de signe du potentiel électrique. Celui-ci reste toujours essentiellement positif ou négatif.

Les oscillations alternantes qui ont été principalement considérées jusqu'à présent et déterminant un potentiel moyen nul ne constituent, du reste, qu'un cas particulier du précédent.

Afin de rendre notre pensée claire, considérons la disposition suivante :

Un conducteur C (fig. 16) de grande capacité est mis en communication avec l'un des pôles *p* d'une pile à l'aide d'un fil excessivement fin, de telle manière que

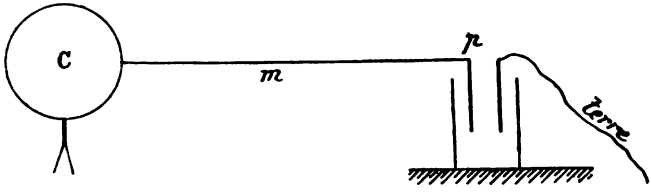


Fig. 16.

quelques instants soient nécessaires pour amener le conducteur C au potentiel du pôle *p*. L'autre pôle de la pile est mis à la terre. Cela étant, voici la succession des expériences que nous pourrons réaliser :

1° Touchons un instant du doigt le conducteur C, le potentiel devient zéro, mais il ne tarde pas à reprendre

Digitized by Google

le potentiel *p* après quelques instants, grâce au fil très fin qui le relie à ce pôle. Nous pourrons renouveler ainsi les charges du condensateur C indéfiniment. Telle est la faculté du fil *m* que l'on appelle *conducteur*. Si en dernier lieu nous arrêtons le fonctionnement de la pile (celle-ci étant toujours à la terre) en remplaçant le liquide actif par un liquide inactif, l'électroscope retombe, C se décharge.

Telle est l'expérience que nous reproduisons en remplaçant le fil *m* par un diélectrique et le potentiel constant *p* par un potentiel *pulsant*.

Le diélectrique était constitué par le plateau d'un condensateur *c* (fig. 17). L'une des plaques conductrices *a* était en communication avec le conducteur C, l'autre plaque était mise en communication, à l'aide d'un fil

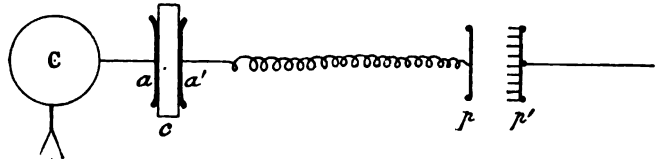


FIG. 17

métallique, avec le *pulsateur* qui se composait d'une plaque métallique *p* sur laquelle on dirigeait l'aigrette produite par les pointes *p'*. Si l'on remplace l'aigrette par l'étincelle, en substituant aux pointes une petite sphère, l'action est plus intense encore.

La source d'électricité était une machine de Wimshurst, du reste pulsante par elle-même.

Il est inutile de dire que l'objection qui consisterait à croire que, grâce à la vibration, les corpuscules possèdent

Digitized by Google

une énergie suffisante pour traverser le diélectrique, n'a aucune portée, car on sait que les *ions* en mouvement qui constituent les rayons cathodiques et que l'on a pris pour des *corpuscules*, ne traversent même pas une lame de verre extrêmement mince.

Remarquons maintenant que, grâce à l'inertie, les mouvements vibratoires persistent un instant, lorsque la machine a cessé de fonctionner, les milieux restent conducteurs et l'électroscope se décharge, de même que dans l'expérience de la pile.

Pour réaliser une charge résiduelle, il suffit de placer le vibrateur *pp'* à une distance d'environ 3 mètres (fig. 18) d'une lame conductrice *c* suspendue à l'aide de fils de soie (un demi-mètre carré de surface).

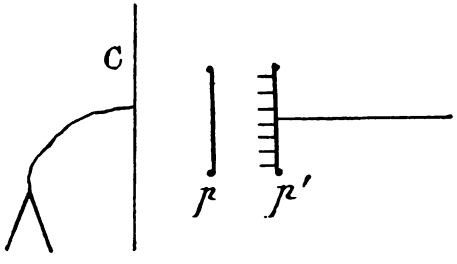


Fig. 18.

Il est curieux de remarquer qu'à cette distance l'influence ne se manifeste pas d'une manière sensible sur l'électroscope, mais après quelques instants de fonctionnement de la machine, on le voit se charger progressivement. Si ensuite on arrête la production des vibrations, l'électroscope conserve sa charge.

On peut résumer encore le résultat de ces expériences

Digitized by Google

en disant : 1° que s'il existe une différence de potentiel entre la surface d'un conducteur isolé et le milieu ambiant, l'énergie extériorisée dans ce champ par le conducteur ne se dissipe point, si elle affecte la forme gyrostatique. On dit alors que le conducteur possède une charge statique; 2° cependant, si la forme de cette énergie n'est pas simplement gyrostatique, mais pulsante en même temps, le milieu diélectrique se comporte comme un conducteur, et alors l'énergie électrique constituant la charge du conducteur se dissipe dans le milieu sous forme d'oscillations longitudinales, ainsi que le ferait le son. Il est donc inutile d'introduire pour ce cas la considération d'électrons ou de corpuscules en mouvement.

Quelle différence existe-t-il donc entre le conducteur et un diélectrique? On peut comparer le conducteur à un assemblage d'atomes qui sont continuellement le siège de pulsations, l'équivalent de l'aigrette, et constituant le véhicule de la transmission de l'énergie électrique. Il est donc naturellement iodynamique. Par contre, le diélectrique, n'étant pas pulsant dans l'état naturel, n'acquiert la conductibilité que lorsqu'on le rend pulsant en lui communiquant des pulsations analogues à celles dont sont naturellement animés les corps conducteurs. Ces ondes devront posséder des dimensions telles qu'à l'opposé de celles dont les conducteurs sont le siège, elles ne s'amortissent pas lorsqu'il s'agit de distances dépassant les grandeurs atomiques. En un mot, elles doivent pouvoir se propager au delà de la surface des conducteurs.

L'une des grandes erreurs de la théorie des électrons se trouve dans la confusion qui existe entre le déplacement d'un instrument de musique et la propagation du son. On peut déplacer l'énergie sonore en déplaçant

Digitized by Google

l'instrument, mais cela n'est pas indispensable; de même l'énergie électrique peut se transmettre sans déplacer l'ion. Dans certains cas, le déplacement de l'instrument et la propagation du son se produisent simultanément; de même, dans un rayon cathodique, l'ion se déplace en même temps que l'onde longitudinale ou électrique qu'il détermine.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, on ne peut guère admettre que le plateau diélectrique solide que nous avons utilisé se soit ionisé pendant le passage de l'énergie électrique.

Cette absence d'ionisation se montre encore de la manière suivante : Si, après avoir soumis le diélectrique à l'induction, on réalise l'expérience de l'influence, on constate que le diélectrique reprend immédiatement sa propriété de non-conducteur, ce qui n'aurait pas lieu en cas d'ionisation. Il n'y a du reste pas plus lieu d'admettre une ionisation dans le cas que nous considérons que dans celui du transport de l'énergie dans les diélectriques, lorsqu'il y a haute fréquence. Nous allons du reste produire l'induction dans des conditions où cette objection ne pourrait en aucun cas être invoquée.

Pulsations produites mécaniquement. — Un conducteur allongé *b* est soumis à l'influence d'un conducteur *c* (fig. 19). Une lame diélectrique est interposée entre les deux conducteurs, et l'on s'assure d'abord que l'état de l'atmosphère est tel que l'on puisse réaliser l'expérience classique de l'influence sur *b*.

Si l'on détermine la rotation de *b* autour de l'axe *a* et si l'on décharge l'électroscope, celui-ci reste déchargé,

Digitized by Google

si la vitesse de rotation ne dépasse pas dix tours à la seconde.

Les actions d'influence sont alors seules mises en jeu d'une manière sensible.

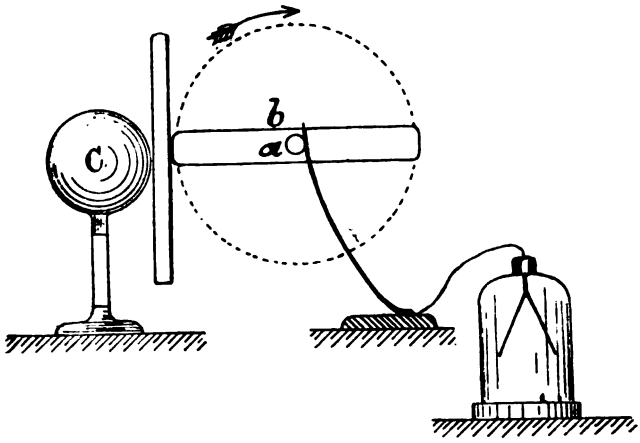


Fig. 19.

Mais si la vitesse atteint une centaine de tours, il y a rupture de lignes d'action et l'électroscope se recharge alors même qu'il a été mis à la terre, comme dans l'expérience précédente.

Nous pouvons donc conclure qu'un corps acquiert la propriété d'être conducteur de l'électricité lorsque la déformation potentielle d'une de ses molécules est susceptible de se communiquer aux molécules voisines, par suite des pulsations auxquelles elles sont soumises. Ces pulsations peuvent du reste être dues soit à une rotation rapide, soit à des projections ioniques analogues à celles qui se produisent dans l'aigrette. Mais si ces pulsations ne se développent pas naturellement dans le corps consi-

Digitized by Google

déré, il est possible de rendre celui-ci conducteur en produisant artificiellement ces pulsations. Le corps diélectrique devient alors un corps conducteur. Nous pouvons donc conclure que l'hypothèse de la convexion électrique, du moins telle qu'elle était conçue, est inutile. L'énergie électrique, de même que l'énergie lumineuse ou calorifique, se transmet grâce à l'oscillation. Pas plus dans un cas que dans l'autre, cette transmission n'est le résultat du transport d'une substance quelconque.

CONCLUSIONS.

Il existe une déformation potentielle, de même qu'il existe une température, et il n'existe pas plus d'électricité positive ou négative qu'il n'existe de chaleur positive ou négative. La température d'un corps peut déterminer des apparences de froid et de chaud; de même la déformation potentielle peut, dans certains cas, déterminer des apparences électriques positives ou négatives.

Chaque fois que l'on a pensé pouvoir créer une science plus positive en considérant comme réelles les apparences qui tombent sous nos sens, on s'est trouvé conduit à des conclusions contraires à l'observation.

Il en a été ainsi de la lumière, et nous venons de voir qu'il en est de même pour l'électricité. La matière elle-même ne fait certainement pas exception.

Nous ne percevons que des apparences fallacieuses, l'univers se présente à nous comme un mirage, et la vérité que nous croyons saisir recule de plus en plus dans les profondeurs de l'inconnu.

—

Digitized by Google

Une congruence linéaire de cubiques gauches;
par M. Stuyvaert, docteur spécial en mathématiques, à Gand.

Dans notre *Étude de quelques surfaces algébriques engendrées par des courbes du second et du troisième ordre* (*), nous avons exposé la théorie d'une congruence ou gerbe G de cubiques gauches représentée par les équations

$$\frac{\alpha a_x}{b_x} = \frac{\alpha' a'_x}{b'_x} = \frac{\alpha'' a''_x}{b''_x},$$

où $a_x, \ldots, b_x, \ldots$ sont des formes linéaires quaternaires et α, α', α'' des paramètres variables. Ce système comprend ∞^2 cubiques passant par deux points fixes et possédant trois bisécantes communes; il a pour cas particuliers deux gerbes étudiées antérieurement par MM. Th. Reye et R. Sturm; quelques-uns des résultats de notre travail avaient été déterminés autrefois par MM. L. Cremona, H. Schubert, R. Sturm, etc., au moyen de la géométrie projective ou de la géométrie énumérative.

Récemment M. Veneroni (**) a déterminé les deux congruences de cubiques gauches qui sont de premier ordre et de première classe, c'est-à-dire telles qu'il passe une cubique par chaque point de l'espace et qu'une

(*) Gand, Hoste, et Paris, Gauthier-Villars, chap. III. Imprimé en 1902, ce travail n'est pas arrivé en ordre utile pour être cité dans l'*Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften*.

(**) *Rendic. Circ. mat. Palermo*, 1902.

Digitized by Google

droite arbitraire est bisécante d'une cubique du système. M. Veneroni a exposé d'abord sa méthode pour les congruences d'ordre p et de classe q, formées de courbes gauches de degré et de genre quelconques.

Dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris* (novembre 1905), nous avons déterminé et représenté analytiquement toutes les congruences de cubiques gauches qui sont de premier ordre et qui dépendent de paramètres linéaires; nous en avons distingué six types, parmi lesquels se trouvent les deux congruences de M. Veneroni. Les résultats de notre *Note* des *Comptes rendus* sont démontrés *in extenso* dans un mémoire qui vient de paraître (*).

Chacun des six types de congruences linéaires à paramètres linéaires peut être étudié d'après le modèle que nous avons donné pour la gerbe G citée ci-dessus; nous allons exposer ces développements pour une de ces congruences.

Les propriétés que nous rencontrerons sont presque toutes nouvelles. L'ordre, la classe, les points singuliers et fondamentaux sont seuls connus, puisque la congruence choisie est une de celles que M. Veneroni a indiquées.

Soit le système doublement infini de cubiques gauches représenté par les équations

$$(1)\quad \frac{\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x}{f_x} = \frac{\alpha_1 a'_x + \alpha_2 b'_x + \alpha_3 c'_x}{f'_x} = \frac{\alpha_1 a''_x + \alpha_2 b''_x + \alpha_3 c''_x}{f''_x},$$

où a_x, b_x, ..., f''_x sont douze formes linéaires quaternaires, et α_1, α_2, α_3 des paramètres variables. Nous appe-

(*) *Journal f. reine u. angewandte Mathematik*, t. 132.

Digitized by Google

lons ce système la *congruence* Γ et nous le désignons parfois en abrégé par

$$(2) \qquad \frac{g_x}{f_x} = \frac{g'_x}{f'_x} = \frac{g''_x}{f''_x}.$$

Dans le cas particulier où les formes $b_x, c_x, a'_x, c'_x, a''_x, b''_x$ sont identiquement nulles, nous retrouvons la gerbe G citée plus haut.

Résolvons les équations (1) par rapport à $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$; à cet effet, représentons par $-\omega$ chacun des trois rapports égaux, et nous avons l'équation

$$\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x + \omega f_x = 0$$

et deux analogues; nous supposons f_x, f'_x, f''_x non tous nuls. Ces relations donnent

$$(3) \quad \alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 : \omega = (b_x c'_x f''_x) : -(a_x c'_x f''_x) : (a_x b'_x f''_x) : -(a_x b'_x c''_x).$$

A tout système de valeurs des x répond en général un système de valeurs de $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$; donc, par tout point de l'espace, il passe une seule cubique de la congruence Γ : *la congruence* Γ *est du premier ordre.*

Pourtant les valeurs de $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \omega$ sont indéterminées quand les quatre déterminants de la formule (3) sont nuls; donc les points x par où passent ∞^1 cubiques de la congruence annulent la matrice

$$\| \; a_x \quad b_x \quad c_x \quad f_x \; \|;$$

or, cette matrice égalée à zéro représente une courbe gauche du sixième ordre c_6. Si l'on appelle *point singulier*

Digitized by Google

d'une congruence de courbes gauches un point par où passe une infinité simple de ces courbes, on voit que *le lieu des points singuliers de la congruence* Γ *est une sextique gauche* c_6.

Avant de multiplier par f_x, f'_x, f''_x, nous avons supposé ces formes non toutes nulles; mais il y a un point qui les annule toutes trois et, pour les coordonnées de ce point, les équations (1) sont satisfaites quels que soient $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. Appelons ce point $F \equiv (ff'f'')$; c'est un *point fondamental*, c'est-à-dire commun à toutes les courbes de la congruence Γ. Ainsi, *la congruence* Γ *a pour point fondamental le point commun aux trois plans* f_x, f'_x, f''_x.

Dans les équations (3), remplaçons x par y; nous aurons les rapports des paramètres α_1, α_2, α_3 répondant à celle des cubiques de la congruence Γ qui passe par un point y; remplaçons alors α_1, α_2, α_3 par les déterminants proportionnels dans les formules (1) et nous obtenons les équations de cette cubique particulière sous la forme

$$\frac{a_z(b_y c'_y f''_y) - b_z(a_y c'_y f''_y) + c_z(a_y b'_y f''_y)}{f_z} = \ldots = \ldots = -\omega,$$

ou encore, en soustrayant des numérateurs les dénominateurs multipliés par le déterminant $(a_y b'_y c''_y)$ supposé non nul,

$$(4) \qquad \frac{(a_z b_y c'_y f''_y)}{f_z} = \frac{(a'_z b_y c'_y f''_y)}{f'_z} = \frac{(a''_z b_y c'_y f''_y)}{f''_z}.$$

Ces relations expriment aussi les conditions pour que deux points x et y, quand ils sont tous deux extérieurs à la courbe c_6, appartiennent à une même cubique de la

Digitized by Google

congruence Γ. En y regardant les y comme variables, elles représentent celle des cubiques Γ qui passent par le point fixe x; seulement, quel que soit le point x, les équations (4) sont toujours vérifiées par les points y de la courbe c_6, parce que ceux-ci annulent les déterminants $(b_y c'_y f''_y)$, etc. Donc les équations (4) représentent, en coordonnées y, un système du neuvième ordre se décomposant en la sextique c_6 et la cubique de la congruence Γ qui passe par le point fixe x.

Avant de continuer, nous devons rappeler quelques propriétés de la courbe

$$c_6 \equiv \| \quad a_x \quad b_x \quad c_x \quad f_x \quad \| = 0.$$

Pour avoir le cône qui la projette d'un point y, nous devons remplacer x_i par $x_i + ky_i$ et éliminer k de la matrice obtenue ou, ce qui revient au même, éliminer k, l, m, n de la relation

$$la_x + ma'_x + na''_x + kla_y + kma'_y + kna''_y = 0$$

et des trois analogues en b, c, f. Dans ce but, multiplions ces équations par 1, k, k^2 et nous aurons douze équations linéaires entre douze inconnues homogènes $k^i l$, $k^i m$, $k^i n$ ($i = 0, 1, 2, 3$); d'où un déterminant à douze lignes représentant le cône cherché.

Pour avoir les génératrices doubles de ce cône, on exprime que les quatre équations précédentes sont satisfaites par deux systèmes de valeurs de k, l, m, n; à cet effet, on les multiplie par 1, k et l'on a huit équations à neuf variables homogènes $k^i l$, $k^i m$, $k^i n$ ($i = 0, 1, 2$) qui doivent être vérifiées par deux systèmes de valeurs, donc

Digitized by Google

par ∞^1 systèmes de valeurs de ces quantités, de sorte que l'on aura

$$(5)\qquad \left\| \begin{matrix} a_x & a'_x & a''_x & a_y & a'_y & a''_y & & & \\ b_x & b'_x & b''_x & b_y & b'_y & b''_y & & & \\ c_x & c'_x & c''_x & c_y & c'_y & c''_y & & & \\ f_x & f'_x & f''_x & f_y & f'_y & f''_y & & & \\ & & & a_x & a'_x & a''_x & a_y & a'_y & a''_y \\ & & & b_x & b'_x & b''_x & b_y & b'_y & b''_y \\ & & & c_x & c'_x & c''_x & c_y & c'_y & c''_y \\ & & & f_x & f'_x & f''_x & f_y & f'_y & f''_y \end{matrix} \right\| = 0.$$

Par des procédés d'énumération connus (*), on constate que cette matrice s'annule pour sept droites, donc *la courbe* c_6 *a sept points doubles apparents, et elle est de genre trois.*

On aurait pu déduire aussi le genre d'une formule générale donnée par M. Giambelli (**).

Les sept bisécantes de c_6 issues de g sont sur un réseau de cônes du troisième ordre; on obtient l'équation de ces cônes en faisant précéder la matrice (5) d'une ligne dont les trois premiers éléments sont des constantes arbitraires, et les autres des zéros.

(*) Voir G. Z. Giambelli, *Mem. R. Ist. Lomb.*, 1904.

(**) Nous sommes parvenu à cette formule d'une manière indépendante, M. Giambelli nous a fait l'honneur de le constater. Nous avons établi cette formule, ainsi que les procédés d'énumération signalés ci-dessus, dans un travail d'ensemble encore inédit et récemment couronné par la Classe des sciences. (Prix F. Deruyts, 1906.)

Digitized by Google

En faisant précéder la matrice

$$c_6 \equiv \| \quad a_x \quad b_x \quad c_x \quad f_x \quad \|$$

d'une ligne de constantes α, β, γ, δ, on a un déterminant représentant ∞^3 surfaces cubiques S_3 circonscrites à c_6; parmi celles-ci figurent les surfaces cubiques obtenues en supprimant une des quatre colonnes de la matrice c_6. Deux surfaces S_3, caractérisées par les systèmes particuliers de constantes α, β, γ, δ et α', β', γ', δ', ont encore en commun la courbe

$$\| \quad \alpha \quad \alpha' \quad a_x \quad a'_x \quad a''_x \quad \|_1^4 = 0.$$

C'est une cubique gauche et, par des procédés d'énumération connus, on constate qu'elle rencontre c_6 en huit points. Parmi ces cubiques gauches figurent celles dont on obtient la représentation en supprimant deux colonnes de la matrice c_6.

Avant de supprimer ces colonnes, les deux premières par exemple, on peut remplacer les éléments de la troisième par $\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_3$ ou g_x, etc., et l'on obtient ainsi

$$\| \quad g_x \quad f_x \quad \|_1^3 = 0,$$

c'est-à-dire précisément les cubiques de la congruence Γ.

Ainsi, *chaque cubique de la congruence* Γ *rencontre la courbe* c_6 *en huit points et forme avec elle l'intersection complète de deux surfaces du troisième ordre.*

La dernière partie de cet énoncé résulte aussi des formules (4).

Par un point extérieur à la courbe c_6, le point $F = (ff'f'')$ par exemple, il passe ∞^2 des ∞^3 surfaces

Digitized by Google

cubiques S_3; deux quelconques de celles-ci se coupent encore suivant une des cubiques de la congruence Γ.

Par deux points, F et y par exemple, il passe un faisceau de surfaces cubiques S_3 et, par suite, une seule cubique de la congruence Γ. Ainsi se vérifie que cette congruence est du premier ordre.

Une surface cubique particulière S'_3 passant par F forme, avec les autres surfaces S_3 passant par F, ∞^1 faisceaux; donc sur S'_3 il y a ∞^1 cubiques de la congruence Γ; elles satisfont aux relations

$$\| \alpha \quad \alpha' \quad a_x \quad a'_x \quad a''_x \| = 0,$$

où α', β', γ', δ' sont fixes et α, β, γ, δ variables; il résulte de théories connues qu'elles appartiennent à un même *système* de cubiques gauches sur la surface S'_3 et qu'elles ont six bisécantes communes situées sur S'_3; chacune de ces bisécantes doit encore percer en un point une autre surface S_3 et ce point est nécessairement sur c_6.

Ainsi *les droites qui sont bisécantes d'une infinité de cubiques de la congruence* Γ *forment une congruence de droites unisécantes de* c_6.

Nous retrouverons plus tard cette *congruence de bisécantes singulières*.

Les six bisécantes singulières situées sur S'_3 y forment la moitié d'un double-six et sont, deux à deux, sans point commun, si la surface S'_3 n'est pas singulière; donc elles coupent c_6 en des points différents.

La courbe c_6 n'a pas de quadrisécante, car si elle en avait une, celle-ci serait sur toutes les surfaces S_3 et toutes les cubiques de la congruence Γ dégénéreraient, ce que nous excluons par hypothèse.

Digitized by Google

Mais elle a une infinité simple de trisécantes, car le cône perspectif à c_6 et ayant son sommet sur la courbe est du cinquième ordre et de genre 3, donc il a trois génératrices doubles. *Les trisécantes de* c_6 *engendrent une surface qui admet* c_6 *comme courbe triple.*

Trois surfaces S_3 n'appartenant pas à un même faisceau et caractérisées par les groupes de paramètres $\alpha, \beta, \gamma, \delta$; $\alpha', \beta', \gamma', \delta'$; $\alpha'', \beta'', \gamma'', \delta''$ ont en commun la courbe c_6 et un seul point P représenté par

$$\| \alpha \quad \alpha' \quad \alpha'' \quad a_x \quad a'_x \quad a''_x \| = 0,$$

car cette notation équivaut aux trois équations de plans

$$(6) \quad | \alpha\, \alpha'\, \alpha''\, a_x | = 0, \quad | \alpha\, \alpha'\, \alpha''\, a'_x | = 0, \quad | \alpha\, \alpha'\, \alpha''\, a''_x | = 0.$$

Cependant, si le point P est sur une trisécante, celle-ci est tout entière sur les ∞^2 surfaces S_3 passant par c_6 et par P, donc aussi sur les trois plans représentés par les équations (6); ces équations sont de la forme

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} ma_x + nb_x + pc_x + qf_x = 0, \\ ma'_x + nb'_x + pc'_x + qf'_x = 0, \\ ma''_x + nb''_x + pc''_x + qf''_x = 0. \end{array} \right.$$

Réciproquement, si ces trois équations représentent trois plans passant par une même droite g, ce qui arrive pour ∞^1 systèmes de valeurs de m, n, p, q, cette droite g est une trisécante, car la matrice c_6 peut s'écrire

$$\| ma_x + nb_x + pc_x + qf_x \quad b_x \quad c_x \quad f_x \| = 0$$

et les trois points où la droite g rencontre la surface cubique $(b_x c_x f_x) = 0$ annulent la matrice et sont sur c_6.

Digitized by Google

Les trois plans (7) passent par une même droite quand m, n, p, q vérifient les relations suivantes obtenues par élimination des x,

$$(8) \qquad \| \Sigma a_1 m \quad \Sigma a_2 m \quad \Sigma a_3 m \quad \Sigma a_4 m \|_1^3 = 0,$$

où $\Sigma a_i m$ désigne $a_i m + b_i n + c_i p + f_i q$.

Une droite quelconque, intersection de deux plans u_x et v_x, rencontre une trisécante (m, n, p, q) si l'on a

$$\| \Sigma a_i m \quad \Sigma a'_i m \quad \Sigma a''_i m \quad u_i \quad v_i \quad \|_1^4 = 0,$$

et la trisécante vérifie les relations (8) que l'on peut écrire

$$\| \Sigma a_i m \quad \Sigma a'_i m \quad \Sigma a''_i m \|_1^4 = 0.$$

Or, d'après des règles d'énumération connues, ces deux matrices s'annulent pour huit systèmes de valeurs de m, n, p, q. Donc *la surface des trisécantes de* c_6 *est du huitième ordre.*

Il n'y a point de conique coupant c_6 en six points, car, par un point hors de c_6, situé sur une conique pareille, on pourrait mener un réseau de surfaces S_3 ayant en commun la conique; alors les plans

$$\Sigma m a_x = 0, \quad \Sigma m a'_x = 0, \quad \Sigma m a''_x = 0$$

devraient coïncider, ce qui s'exprimerait par six conditions, entre lesquelles on pourrait éliminer m, n, p, q et il resterait des relations entre les coefficients des formes de la matrice c_6, circonstance exclue par hypothèse.

De même, deux bisécantes ne peuvent se couper hors de c_6.

Digitized by Google

Par deux points situés hors de c_6 et sur une même bisécante, on peut faire passer un faisceau de surfaces S_3. La base de ce faisceau ne peut se compléter par une conique, car celle-ci devrait couper six fois c_6; donc cette base se complète par deux trisécantes rencontrant la bisécante. Ainsi, *toute bisécante est coupée par deux trisécantes.*

Réciproquement, par deux trisécantes on peut faire passer un faisceau de surfaces S_3 dont la base se complète par une bisécante coupant les deux trisécantes.

Faisons procéder la matrice c_6 d'une colonne de constantes déterminées λ, λ', λ'' : le tableau

$$\| \ \lambda \quad a_x \quad b_x \quad c_x \quad f_x \ \|$$

s'annule pour quatre points de c_6. Ces quatre points vérifient aussi l'équation suivante, quels que soient α, β, γ, δ; α', β', γ', δ' :

$$(9) \qquad \begin{vmatrix} 0 & \alpha & \beta & \gamma & \delta \\ 0 & \alpha' & \beta' & \gamma' & \delta' \\ \lambda & a_x & b_x & c_x & f_x \\ \lambda' & a'_x & b'_x & c'_x & f'_x \\ \lambda'' & a''_x & b''_x & c''_x & f''_x \end{vmatrix} = 0.$$

Cette équation représente une quadrique circonscrite à une cubique gauche variable coupant huit fois c_6,

$$\| \ \alpha \quad \alpha' \quad a_x \quad a'_x \quad a''_x \ \| = 0.$$

En faisant varier λ, λ', λ'', *on a sur* c_6, ∞^2 *quadruples de points tels que chacun de ces groupes peut être réuni, par une quadrique, à toute cubique gauche coupant huit fois* c_6.

Digitized by Google

La théorie de la sextique c_6 a été faite par M. F. Schur (*); nous devions en traduire les points principaux dans le langage des formes linéaires pour pouvoir continuer l'étude de la congruence Γ.

Nous commencerons par chercher les cubiques dégénérées de cette congruence.

Pour celles qui se décomposent en une droite et une conique, la conique ne peut couper c_6 qu'en cinq points au plus et la droite ne peut couper c_6 qu'en trois points au plus, donc toute cubique dégénérée comprend une trisécante et une conique coupant cinq fois c_6 et passant par F; car nous admettons par hypothèse que F n'est pas sur une trisécante.

Le point F et une trisécante *quelconque* déterminent la base d'un faisceau de surfaces S_3 circonscrites à c_6; cette base comprend la trisécante et une conique coupant cinq fois c_6.

De même une conique *quelconque* passant par F et par cinq points de c_6 contient, de ce chef, cinq points triples et la surface des trisécantes et perce cette surface en un seizième point; donc elle rencontre une trisécante en dehors de c_6 et forme avec celle-ci une cubique dégénérée.

En résumé, *les cubiques dégénérées de la congruence* Γ *engendrent la surface des trisécantes de* c_6 *et la surface formée par les coniques qui passent par* F *et par cinq points de* c_6.

Quant aux cubiques de la congruence Γ qui se décomposent en trois droites, ce sont évidemment les sept

(*) *Math. Ann.*, t. XVIII.

Digitized by Google

bisécantes issues de Γ et accompagnées chacune des deux trisécantes qui les coupent.

Pour obtenir une représentation analytique des cubiques dégénérées, reprenons les équations (1) de la congruence Γ; écrivons-les sous la forme un peu différente

$$(10)\quad \frac{\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x + \alpha_4 f_x}{f_x} = \cdots = \cdots = -\omega + \alpha_4.$$

Si les trois numérateurs s'annulent pour une même droite, celle-ci appartient tout entière à la cubique, et d'après ce qui a été dit précédemment, elle est alors une trisécante de c_6. Donc les relations (10) représentent une cubique dégénérée si le plan

$$\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x + \alpha_4 f_x = 0$$

et les deux analogues passent par une même droite, ou si l'on a les quatre équations suivantes compatibles en λ, λ', λ'' :

$$\begin{aligned}\lambda(a_i\alpha_1 + b_i\alpha_2 + c_i\alpha_3 + f_i\alpha_4) + \lambda'(a'_i\alpha_1 + b'_i\alpha_2 + c'_i\alpha_3 + f'_i\alpha_4)\\ + \lambda''(a''_i\alpha_1 + b''_i\alpha_2 + c''_i\alpha_3 + f''_i\alpha_4) = 0 \quad (i = 1,2,3,4).\end{aligned}$$

Or, on a

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 : \omega = (b_x c'_x f''_x) : -(a_x c'_x f''_x) : (a_x c'_x f''_x) : -(a_x b'_x c''_x),$$

et, en substituant,

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned}&\lambda[(a_i b_x c'_x f''_x)\omega + (\omega - \alpha_4) f_i (a_x b'_x c''_x)]\\ &+ \lambda'[(a'_i b_x c'_x f''_x)\omega + (\omega - \alpha_4) f'_i (a_x b'_x c''_x)]\\ &+ \lambda''[(a''_i b_x c'_x f''_x)\omega + (\omega - \alpha_4) f''_i (a_x b'_x c''_x)] = 0.\end{aligned}\right.$$

Digitized by Google

Posons $(\omega - \alpha_4) : \omega = k$; nous aurons quatre équations linéaires en λ, λ', λ'', $\lambda' k$, $\lambda'' k$. En les multipliant par 1, k, k^2, on a douze équations linéaires homogènes à douze inconnues λk^j, $\lambda' k^j$, $\lambda'' k^j$ $(j = 0, 1, 2, 3)$. Leur résultant est un déterminant à douze lignes de formes cubiques; mais en le développant par le théorème de Laplace de manière à prendre les lignes quatre par quatre, on constate que le facteur $(a_x b'_x c''_x)^6$ est commun; il reste donc une surface du dix-huitième ordre; comme elle comprend la surface des trisécantes qui est du huitième ordre, elle se complète par une surface d'ordre 10.

Dans la congruence Γ, *les cubiques dégénérées en une conique et une droite engendrent deux surfaces : les coniques engendrent une surface du dixième ordre et les droites une surface du huitième.*

Ce résultat sera vérifié plus tard.

Étudions les cubiques de la congruence Γ qui s'appuient sur une droite donnée. Nous savons que les équations (4) où nous changeons le nom des variables

$$\frac{(a_y b_z c'_z f''_z)}{f_y} = \ldots = \ldots$$

représentent à la fois la sextique c_6 et la cubique Γ qui passe par le point fixe y hors de c_6. Si ce point y parcourt une droite yz, il suffit de remplacer y_i par $y_i + kz_i$ et d'éliminer k des équations résultantes, pour avoir la surface engendrée par les cubiques qui s'appuient sur yz. En d'autres termes, il faut éliminer k et ω entre l'équation

$$(a_y b_z c'_z f''_z) + k(a_z b_z c'_z f''_z) + \omega f_y + k\omega f_z = 0$$

et les deux analogues.

Digitized by Google

L'élimination simple donne, pour le lieu cherché,

$$T_9 = \begin{vmatrix} (a_y b_z c'_z f''_z) & (a_z b_z c'_z f''_z) & f_y & f_z & & \\ (a'_y b_z c'_z f''_z) & (a'_z b_z c'_z f''_z) & f'_y & f'_z & & \\ (a''_y b_z c'_z f''_z) & (a''_z b_z c'_z f''_z) & f''_y & f''_z & & \\ & & (a_y b_z c'_z f''_z) & (a_z b_z c'_z f''_z) & f_y & f_z \\ & & (a'_y b_z c'_z f''_z) & (a'_z b_z c'_z f''_z) & f'_y & f'_z \\ & & (a''_y b_z c'_z f''_z) & (a''_z b_z c'_z f''_z) & f''_y & f''_z \end{vmatrix} = 0.$$

C'est une surface du neuvième ordre.

Ses lignes doubles s'obtiennent en exprimant que les équations précédentes en k et ω ont deux systèmes de racines communes, ce qui donne

$$(12) \qquad \begin{Vmatrix} (a_y b_z c'_z f''_z) & (a_z b_z c'_z f''_z) & f_y & f_z \\ (a'_y b_z c'_z f''_z) & (a'_z b_z c'_z f''_z) & f'_y & f'_z \\ (a''_y b_z c'_z f''_z) & (a''_z b_z c'_z f''_z) & f''_y & f''_z \end{Vmatrix} = 0.$$

Cette formule représente un système de courbes dont l'ordre total est 9; mais les points de la courbe c_6 annulent les deux premières colonnes. Donc, *dans la congruence* Γ, *les cubiques qui s'appuient sur une droite donnée engendrent une surface du neuvième ordre* T_9 *ayant pour courbes doubles la sextique* c_6 *et la cubique* Γ *qui admet pour bisécante la droite donnée.*

De là résulte que la congruence Γ contient, en général, une seule cubique ayant pour bisécante une droite donnée yz, ou que *la congruence* Γ *est de première classe.*

De là résultent encore ces corollaires : les cubiques Γ qui coupent une fois une courbe gauche donnée d'ordre n engendrent une surface d'ordre $9n$; — il y a $9nn'$ cubiques de la congruence Γ qui s'appuient à la fois sur deux courbes gauches données d'ordre n et n'.

Digitized by Google

Nous allons vérifier que la congruence Γ est de première classe, et chercher directement, sans l'accompagnement de la courbe c_6, la cubique Γ qui admet pour bisécante une droite donnée yz.

Une bisécante de la cubique

$$\frac{g_x}{f_x} = \frac{g'_x}{f'_x} = \frac{g''_x}{f''_x}$$

a pour équations

$$\lambda g_x + \lambda' g'_x + \lambda'' g''_x = 0,$$
$$\lambda f_x + \lambda' f'_x + \lambda'' f''_x = 0.$$

Exprimons que cette bisécante passe par les points y et z et éliminons λ, λ', λ'' : nous aurons

$$\| \; g_y \quad g_z \quad f_y \quad f_z \; \|_1^3 = 0.$$

Remplaçons les formes g par $\alpha_1 a + \alpha_2 b + \alpha_3 c$; il vient

$$\| \; \alpha_1 a_y + \alpha_2 b_y + \alpha_3 c_y \quad \alpha_1 a_z + \alpha_2 b_z + \alpha_3 c_z \quad f_y \quad f_z \; \|_1^3 = 0.$$

Si l'on substitue à α_1, α_2, α_3 respectivement $(b_x c'_x f''_x)$, $-(a_x c'_x f''_x)$, $(a_x b'_x f''_x)$, on retrouve les formules (12) représentant la cubique cherchée accompagnée de la courbe c_6. Mais si, au contraire, on tire de la dernière matrice les relations

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1(a_y f'_y f''_z) + \alpha_2(b_y f'_y f''_z) + \alpha_3(c_y f'_y f''_z) = 0, \\ \alpha_1(a_z f'_y f''_z) + \alpha_2(b_z f'_y f''_z) + \alpha_3(c_z f'_y f''_z) = 0, \end{array} \right.$$

et que l'on y joigne l'égalité

$$\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x + \omega f_x = 0$$

Digitized by Google

et les deux analogues, l'élimination de α_1, α_2, α_3, ω donne

$$(14)\qquad \left\| \begin{matrix} (a_y f'_y f''_z) & (b_y f'_y f''_z) & (c_y f'_y f''_z) & 0 \\ (a_z f'_y f''_z) & (b_z f'_y f''_z) & (c_z f'_y f''_z) & 0 \\ a_z & b_z & c_z & f_z \\ a'_z & b'_z & c'_z & f'_z \\ a''_z & b''_z & c''_z & f''_z \end{matrix} \right\| = 0,$$

et cette formule représente seulement la cubique de la congruence Γ qui a pour bisécante la droite yz.

Les relations (13) donnent en général un seul système de valeurs de α_1, α_2, α_3 définissant, dans la congruence Γ, une cubique qui a pour bisécante la droite yz. Toutefois ces équations sont indéterminées et il existe ∞^1 cubiques de Γ coupant deux fois la droite yz quand celle-ci vérifie les relations

$$\Delta = \left\| \begin{matrix} (a_y f'_y f''_z) & (b_y f'_y f''_z) & (c_y f'_y f''_z) \\ (a_z f'_y f''_z) & (b_z f'_y f''_z) & (c_z f'_y f''_z) \end{matrix} \right\| = 0.$$

Telles sont donc les équations de la *congruence des bisécantes singulières des cubiques* Γ.

Supposons que z soit un point fixe; alors $\Delta = 0$ représente, en coordonnées courantes y, un nombre fini de rayons passant par z et formant l'intersection partielle de deux cônes du troisième ordre dont les équations s'obtiennent en supprimant la deuxième ou la troisième colonne de la matrice Δ; seulement, il faut de cette intersection défalquer le couple de rayons qui annulent

Digitized by Google

la première colonne de Δ. Donc $\Delta = 0$ représente sept droites menées par z. Or, en substituant aux variables y les coordonnées du point $F \equiv (ff'f'')$, on annule les six éléments de la matrice Δ; ainsi ce point F et par suite le rayon zF est génératrice double des deux cônes cubiques et compte quadruple dans leur intersection; mais zF est aussi un des deux rayons à défalquer; de sorte que, des sept droites annulant Δ, trois coïncident avec zF. Les quatre autres sont, comme nous l'avons vu précédemment, des unisécantes de c_6.

D'un point quelconque de l'espace partent sept rayons de la congruence des bisécantes singulières : trois d'entre eux coïncident et passent par F; *les quatre autres rencontrent, chacun en un point, la courbe* c_6.

Nous abordons la question des tangentes.

La cubique Γ qui passe par un point donné y a pour équations

$$\frac{(a_z b_y c'_y f''_y)}{f_z} = \ldots = \ldots$$

Le réseau des quadriques circonscrites à cette courbe est représenté par l'égalité

$$H \equiv | \lambda \quad (a_z b_y c'_y f''_y) \quad f_z | = 0.$$

Pour avoir le plan tangent en y à une de ces quadriques, il faut appliquer le procédé polaire $\Sigma y \frac{d}{dx}$ au déterminant H, donc successivement aux colonnes 2 et 3 de ce déterminant : en l'appliquant à la colonne 2, le

Digitized by Google

résultat est identiquement nul; donc l'équation du plan tangent se réduit à

$$\left| \begin{array}{ccc} \lambda & (a_x b_y c'_y f''_y) & f_y \end{array} \right| = 0.$$

Quels que soient λ, λ', λ'', ce plan passe par la droite

$$(15) \qquad \frac{(a_x b_y c'_y f''_y)}{f_y} = \ldots = \ldots$$

Celle-ci est donc la tangente en y à la cubique gauche passant par ce point y.

En regardant les y comme des variables, les équations (15) représentent une courbe du treizième ordre; mais les points de c_6 annulent les numérateurs; donc on a, en outre, une *courbe* c_7 *du septième ordre, lieu des contacts des tangentes menées du point fixe* x *à des cubiques de la congruence* Γ.

Les équations (15) sont vérifiées pour le point fixe x d'ou l'on mène les tangentes; comme ce point n'est pas sur la sextique c_6, il est sur la courbe c_7. Le cône qui projette cette dernière courbe du point x est donc du sixième ordre.

Donc, *les tangentes aux courbes de la congruence* Γ *forment un complexe du sixième ordre.*

A la vérité, pour pouvoir affirmer ce dernier point, il faut prouver que le point x n'est pas un point singulier de la courbe c_7. Au lieu de donner cette démonstration, qui n'est pas difficile, nous allons, en conduisant autrement les éliminations, arriver aux équations de la courbe c_7 sans l'accompagnement de la sextique c_6.

Digitized by Google

Les quadriques circonscrites à une cubique de la congruence Γ s'écrivent

$$| \ \lambda \quad g_x \quad f_x \ | = 0;$$

les plans polaires d'un point y ont pour équation

$$(16) \qquad | \ \lambda \quad g_y \quad f_x \ | + | \ \lambda \quad g_x \quad f_y \ | = 0.$$

Le point y étant sur la cubique considérée, on a

$$g_y = -\omega_1 f_y, \quad g'_y = -\omega_1 f'_y, \quad g''_y = -\omega_1 f''_y;$$

et l'équation (16) devient successivement

$$| \ \lambda \quad \frac{g_y}{\omega_1} \quad \omega_1 f_x \ | + | \ \lambda \quad g_x \quad f_y \ | = 0,$$

$$| \ \lambda \quad -f_y \quad \omega_1 f_x \ | + | \ \lambda \quad g_x \quad f_y \ | = 0,$$

$$| \ \lambda \quad g_x + \omega_1 f_x \quad f_y \ | = 0.$$

Les plans tangents représentés par cette égalité forment un faisceau dont l'axe est

$$\| \ g_x + \omega_1 f_x \quad f_y \ \| = 0;$$

c'est la tangente, au point y, de paramètre ω_1, à la cubique considérée. Cette matrice donne lieu à l'équation

$$g_x + \omega_1 f_x + \omega f_y = 0,$$

ou

$$\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x + \omega_1 f_x + \omega f_y = 0,$$

et à deux analogues ; en y joignant la relation

$$g_y + \omega_1 f_y = 0,$$

Digitized by Google

ou

$$\alpha_1 a_y + \alpha_2 b_y + \alpha_3 c_y + \omega_1 f_y = 0.$$

et les deux analogues, on a six égalités qui seront compatibles en α_1, α_2, α_3, ω_1, ω, si l'on a

$$C_7 \equiv \left\| \begin{matrix} a_x & a'_x & a''_x & a_y & a'_y & a''_y \\ b_x & b'_x & b''_x & b_y & b'_y & b''_y \\ c_x & c'_x & c''_x & c_y & c'_y & c''_y \\ f_x & f'_x & f''_x & f_y & f'_y & f''_y \\ f_y & f'_y & f''_y & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\| = 0.$$

En y regardant les x comme variables, on a la représentation de la tangente en y à la cubique Γ qui passe par ce point y. En regardant les y comme variables, on a le lieu des contacts des tangentes menées d'un point fixe x aux cubiques Γ. Ce lieu est une courbe du septième ordre c_7 passant par les points F et x.

Pour avoir, en coordonnées y, le cône qui projette c_7 du point x, il suffit de remplacer y_i par $y_i + kx_i$ dans la dernière matrice ou dans les six équations d'où elle résulte ; on a

$$\begin{cases} \alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x + \omega_1 f_x + k\omega f_x + \omega f_y = 0, \\ k\alpha_1 a_x + k\alpha_2 b_x + k\alpha_3 c_x + k\omega_1 f_x + \alpha_1 a_y + \alpha_2 b_y + \alpha_3 c_y + \omega_1 f_y = 0, \end{cases}$$

et deux couples de relations analogues.

La soustraction remplace d'abord ce système par le suivant :

$$(17) \begin{cases} \alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x + \omega_1 f_x + k\omega f_x + \omega f_y = 0, \text{ etc.}, \\ \alpha_1 a_y + \alpha_2 b_y + \alpha_3 c_y + \omega_1 f_y - k^2\omega f_x - k\omega f_y = 0, \text{ etc.} \end{cases}$$

Digitized by Google

On multiplie ces six équations par 1 et k, ce qui donne douze relations homogènes en α_1, α_2, α_3, ω_1, $k\alpha_1$, $k\alpha_2$, $k\alpha_3$, $k\omega_1$, ω, $k\omega$, $k^2\omega$, $k^3\omega$ et un déterminant résultant que l'on vérifie être du sixième ordre en y et qui représente le cône de sommet x perspectif à c_7.

Pour avoir les génératrices doubles de ce cône, il suffit d'exprimer que les équations (17) admettent deux systèmes de valeurs de α_1, α_2, α_3, ω_1, ω, k ou, en les considérant comme homogènes en α_1, α_2, α_3, ω_1, ω, $k\omega$, $k^2\omega$, qu'elles admettent ∞^1 systèmes de valeurs de ces sept inconnues, ce qui conduit aux relations suivantes :

$$\left\| \begin{matrix} a_x & b_x & c_x & f_x & f_y & f_z & 0 \\ a'_x & b'_x & c'_x & f'_x & f'_y & f'_z & 0 \\ a''_x & b''_x & c''_x & f''_x & f''_y & f''_z & 0 \\ a_y & b_y & c_y & f_y & 0 & -f_y & -f_z \\ a'_y & b'_y & c'_y & f'_y & 0 & -f'_y & -f'_z \\ a''_y & b''_y & c''_y & f''_y & 0 & -f''_y & -f''_z \end{matrix} \right\| = 0$$

Par des procédés d'énumération connus, on voit que cette notation représente, en coordonnées y, une courbe d'ordre cinq, donc ici cinq droites issues de x. Une de ces droites est xF, car les coordonnées de F annulent la cinquième colonne et rendent identiques la quatrième et la sixième.

Ainsi le cône du complexe des tangentes aux courbes Γ, cône dont le sommet est un point quelconque x, a cinq génératrices doubles dont l'une est la droite xF.

Ces génératrices doubles sont chacune tangentes à deux courbes de la congruence Γ, et en des points distincts, car sinon, par un point il passerait plus d'une

Digitized by Google

cubique Γ. Cependant, pour la génératrice double xF, ces deux contacts sont en F, donc xF est une génératrice cuspidale du cône. Quant aux quatre autres, ce sont évidemment des bisécantes singulières des cubiques Γ et chacune rencontre, en un point, la sextique c_6.

Dans la congruence Γ, *le cône du complexe des tangentes ayant pour sommet un point quelconque* x *a une génératrice cuspidale* xF *et quatre génératrices doubles s'appuyant sur* c_6 *chacune en un point.*

La cubique de la congruence Γ qui passe par le point x a pour équations, en coordonnées y,

$$\frac{(a_y b_x c'_x f''_x)}{f_y} = \ldots = \ldots$$

Le cône qui la projette du point x s'obtient, en coordonnées y, en remplaçant, dans ces dernières relations, y_i par $y_i + kx_i$, et en éliminant k; on a

$$\frac{(a_y b_x c'_x f''_x) + k(a_x b_x c'_x f''_x)}{f_y + kf_x} = \ldots = \ldots = -\omega;$$

mais les déterminants qui multiplient k dans les numérateurs sont identiquement nuls et il reste

$$(a_y b_x c'_x f''_x) + \omega f_y + k\omega f_x = 0, \text{ etc.}$$

L'élimination de k et ω donne

$$\begin{vmatrix} (a_y b_x c'_x f''_x) & f_y & f_x \end{vmatrix} = 0.$$

Cette équation exprime qu'un point x d'une cubique de la congruence Γ et un point y en dehors sont sur une

Digitized by Google

même bisécante de cette cubique; donc, si l'on regarde les x comme variables, on a une surface T_4 lieu des points de rencontre des cubiques de la congruence Γ avec les bisécantes qu'on peut leur mener d'un point fixe y de l'espace. L'équation de la surface T_4 montre qu'elle passe par le point F, par la courbe c_6, et qu'elle a pour point double le point y d'où l'on mène les bisécantes.

Les bisécantes menées d'un point fixe y *aux cubiques de la congruence* Γ *rencontrent ces courbes sur une surface du quatrième ordre* T_4 *ayant un point double en* y.

Cherchons le cône des tangentes à la surface T_4 en son point double y : il suffit de remplacer x_i par $y_i + kx_i$; comme les déterminants $(a_y b_y c'_y f''_y)$, $(a_y b_y c'_y f''_x)$, $(a_y b_y c'_x f''_y)$ et $(a_y b_y c'_x f''_x)$ sont identiquement nuls, le résultat de cette substitution se réduit à

$$\begin{aligned} | \; k(a_y b_x c'_y f''_y) + k^2[(a_y b_x c'_x f''_y) + (a_y b_x c'_y f''_x)] \\ + k^3(a_y b_x c'_x f''_x) \quad f_y + kf_x \quad f_y \; | = 0. \end{aligned}$$

Par soustraction des deux dernières colonnes, on établit que tous les termes de ce déterminant contiennent au moins k au carré, ce qui doit être puisque y est un point double de T_4; et l'on obtient le cône des tangentes en égalant à zéro le coefficient de k^2, c'est-à-dire

$$| \; (a_y b_x c'_y f''_y) \quad f_x \quad f_y \; | = 0.$$

Le déterminant $(a_y b_x c'_y f''_y)$ est égal à $-(a_x b_y c'_y f''_y)$; de même $(a'_y b_y c'_x f''_y)$ à $-(a'_x b_y c'_y f''_y)$, etc.; donc *le cône des tangentes à la surface* T_4 *en son point double* y *n'est autre que le cône perspectif à la cubique de la congruence* Γ *qui passe par le point* y.

Digitized by Google

Signalons ce résultat curieux que, dans l'équation

$$T_4 \equiv | (a_y b_x c'_z f''_z) \quad f_y \quad f_z | = 0,$$

il suffit d'échanger entre eux les symboles x et y pour obtenir le cône tangent à la surface T_4 en son point double y.

En d'autres termes, l'équation $T_4 = 0$ est à deux séries de variables et exprime une *liaison* très spéciale entre deux espaces des x et des y que nous supposons superposés : à tout point y répond une surface T_4 ayant un point double en y; à tout point x répond un cône du second ordre de sommet x et ce cône est précisément le cône tangent à la surface T_4 qui répondrait à ce point x si celui-ci était considéré comme un point y.

La première surface polaire de la surface T_4 par rapport à son point double y est le lieu des conjugués de y sur les bisécantes qu'on peut mener, de ce point y, aux cubiques de la congruence Γ. Cette polaire est une surface du troisième ordre T_3 dont l'équation s'obtient en appliquant l'opération $\Sigma y \frac{d}{dx}$ au déterminant T_4, ou séparément à chacune des colonnes qui contiennent x; mais, en appliquant cette opération à la colonne f_x, on obtient un résultat nul, donc l'équation de T_3 se réduit à

$$T_3 \equiv | \Sigma y \frac{d}{dx} (a_y b_x c'_z f''_z) \quad f_z \quad f_y | = 0.$$

Or on a

$$(a_y b_x c'_z f''_z) \equiv \begin{vmatrix} a_y & b_y & c_y & f_y \\ a_z & b_z & c_z & f_z \\ a'_z & b'_z & c'_z & f'_z \\ a''_z & b''_z & c''_z & f''_z \end{vmatrix}.$$

Digitized by Google

et le symbole $\Sigma y \frac{d}{dx}$ appliqué aux trois dernières lignes de ce déterminant donne trois expressions dont la première est nulle; on a donc

$$T_3 \equiv | (a_y b_z c'_y f''_z) + (a_y b_z c'_z f''_y) \quad f_z \quad f_y | = 0.$$

D'après la théorie générale des polaires, le point y est double sur la surface T_3 et le cône des tangentes en ce point est le même pour T_3 que pour T_4; c'est donc encore le cône perspectif à la cubique Γ_y, de la congruence Γ, qui passe par y.

Le lieu des conjugués d'un point fixe par rapport aux cubiques de la congruence Γ est une surface cubique ayant le point considéré comme point double.

Voici, en passant, quelques résultats géométriquement évidents ou déduits de la théorie générale des polaires, mais dont la vérification analytique est plus ou moins pénible.

La cubique Γ_y qui passe par le point y est tout entière sur T_4, mais non sur T_3; sa tangente en y est tout entière sur T_3 et son plan osculateur y touche le cône tangent à T_3 et T_4.

La courbe c_7 lieu des contacts des tangentes issues de y est tout entière sur T_3 et T_4; sa tangente en y est tout entière sur T_3 et son plan osculateur y touche le cône tangent à T_3 et T_4.

La sextique c_6 est sur T_4, mais non sur T_3.

La droite yF et les quatre autres bisécantes singulières issues de y sont tout entières sur T_3, sur T_4, et sur le cône tangent à ces surfaces. Nous savons que les quatre dernières bisécantes rencontrent, chacune une fois, la

Digitized by Google

sextique c_6, mais ce ne peut être sur la courbe Γ_y puisque celle-ci n'a que le point y commun avec T_3. Ainsi le cône de sommet y perspectif à la cubique Γ_y passant par ce point coupe encore c_6 en quatre points formant un des *quadruples* que nous avons signalés dans la théorie générale de la courbe c_6. Les droites joignant le point y aux points de ce quadruple sont quatre des cinq bisécantes singulières issues de y, la cinquième étant yF.

L'intersection de T_3 et de son cône tangent en y se compose des cinq bisécantes singulières issues de y et de la tangente en y à la cubique Γ_y.

L'intersection de T_4 et de son cône tangent en y se compose des cinq bisécantes singulières issues de y et de la cubique Γ_y.

L'intersection des surfaces T_3 et T_4 se compose des cinq bisécantes singulières et de la courbe c_7.

Les courbes Γ_y et c_7 ont en y même tangente et même plan osculateur; leurs cônes perspectifs de sommet y ont un contact suivant la tangente commune et cinq autres génératrices communes, savoir les bisécantes singulières qui sont doubles pour le second cône.

Nous nous occupons à présent des plans tangents aux cubiques de la congruence Γ. Nous avons trouvé, pour la tangente en y à la cubique Γ_y, les équations

$$\frac{(a_x b_y c'_y f''_y)}{f_y} = \ldots = \ldots,$$

où les x sont les coordonnées courantes. L'égalité des deux premiers rapports représente un plan passant par cette tangente; de même l'égalité du premier et du troisième rapport. Multiplions par l' et l'' les équations de

Digitized by Google

ces plans, et additionnons : nous aurons, pour le faisceau des plans tangents,

$$-(l'+l'')\frac{(a_z b_y c'_y f''_y)}{f_y}+l'\frac{(a'_z b_y c'_y f''_y)}{f'}+l''\frac{(a''_z b_y c'_y f''_y)}{f''_y}=0,$$

ou, en posant $l=-(l'+l'')$,

$$\Sigma l\frac{(a_z b_y c'_y f''_y)}{f_y}=0, \qquad \Sigma l=0.$$

Pour qu'un plan tangent passe par deux points z et z', il faut satisfaire à deux conditions qui, avec l'égalité $\Sigma l=0$, permettent d'éliminer les l et donnent l'équation

$$T_7 \equiv \left| \begin{matrix} (a_z b_y c'_y f''_y) & (a_z b_y c'_y f''_y) & f_y \end{matrix} \right| = 0.$$

C'est la condition pour qu'un plan tangent en y à une cubique gauche de la congruence Γ passe par deux points z et z'. En regardant les y comme les variables, on a *une surface du septième ordre, lieu des contacts des plans tangents menés aux courbes de la congruence* Γ *par une droite donnée.*

La courbe c_6 annule deux colonnes du dernier déterminant, donc elle est double sur la surface T_7. Cette surface est aussi engendrée par les courbes c_7, lieux des contacts des tangentes menées aux cubiques Γ par les divers points de la droite zz'.

On satisfait à l'équation de T_7 en faisant $y=z$. Or z est un point quelconque de la droite zz'; donc cette droite est tout entière sur la surface T_7.

Elle en est une droite simple, car si l'on remplace y_i par z_i+ky_i, on obtient une équation où le terme indé-

Digitized by Google

pendant de k est évidemment nul, mais où le terme en k,

$$k \mid (a_z b_y c'_z f''_z) \quad (a_z b_z c'_z f''_z) \quad f_z \mid,$$

n'est pas identiquement nul; ce terme égalé à zéro représente le plan tangent en z à la surface T_7. Ce plan passe par la tangente en z à la cubique Γ_z qui passe par ce point, car cette tangente rend proportionnelles la première et la troisième colonne du déterminant ci-dessus. Or, ce plan tangent contient aussi évidemment la tangente à la courbe c_7 qui passe par z; donc il se vérifie que les tangentes en z aux courbes c_7 et Γ_z se confondent, puisqu'elles sont dans un même plan avec une droite quelconque zz'.

Cette droite étant simple sur la surface T_7, la section de cette surface par un plan π contenant zz' se complète par une sextique lieu des contacts du plan π avec des cubiques Γ.

Le lieu des points de contact d'un plan fixe avec des cubiques de la congruence Γ *est une sextique.*

Cette sextique a six points doubles aux points où le plan fixe perce la courbe c_6.

Passons à l'étude des plans osculateurs aux cubiques de la congruence Γ. Nous avons représenté comme suit le faisceau des plans tangents en y à celle de ces cubiques qui passe par y :

$$(18) \qquad \Sigma l \frac{(a_z b_y c'_y f''_y)}{f_y} = 0, \qquad \Sigma l = 0.$$

La cubique Γ_y elle-même a pour équations

$$(19) \qquad \frac{(a_z b_y c'_y f''_y)}{f_z} = \cdots = \cdots = -\omega$$

Digitized by Google

Entre la première des égalités (18) et les trois relations (19), on élimine les x et l'on obtient une équation du troisième degré en ω, dont deux racines sont égales au paramètre du point y, lequel paramètre est 0. Pour que les équations (18) représentent le plan osculateur, il faut que les trois racines soient nulles ou que le terme en ω^2 disparaisse. Or, voici l'équation en ω :

$$(20)\qquad \begin{vmatrix} \Sigma l \dfrac{(a_i b_y c'_y f''_y)}{f_y} \\ (a_i b_y c'_y f''_y) + \omega f_i \\ (a'_i b_y c'_y f''_y) + \omega f'_i \\ (a''_i b_y c'_y f''_y) + \omega f''_i \end{vmatrix} = 0, \quad (i = 1,2,3,4).$$

Le coefficient du terme en ω de ce déterminant développé se compose de

$$\left| \Sigma l \frac{(a_i b_y c'_y f''_y)}{f_y} \quad (a_i b_y c'_y f''_y) \quad (a'_i b_y c'_y f''_y) \quad f''_i \right|$$

et de deux termes analogues; il se transforme successivement en

$$\left| (a_i b_y c'_y f''_y) \quad (a'_i b_y c'_y f''_y) \quad (a''_i b_y c'_y f''_y) \quad \frac{l'' f''_i}{f_y} \right|$$

plus deux termes analogues, ou en

$$\left| (a_i b_y c'_y f''_y) \quad (a'_i b_y c'_y f''_y) \quad (a''_i b_y c'_y f''_y) \quad \frac{\Sigma l f_i}{f_y} \right|$$

et il est nul, si l'on a $\Sigma l = 0$, car en multipliant les lignes successives par y_1, y_2, y_3, y_4 et en additionnant,

Digitized by Google

les quatre sommes s'évanouissent. D'ailleurs, ce terme en ω devait être nul d'après la génération géométrique de l'équation (20).

Quant au coefficient de ω^2 dans cette équation, il doit être nul pour le plan osculateur; il est composé de trois termes dont l'un est

$$\left| \Sigma l \frac{(a_i b_y c'_y f''_y)}{f_y} \quad (a_i b_y c'_y f''_y) \quad f'_i \quad f''_i) \right| ;$$

en ordonnant ces termes par rapport à l, l', l'', on obtient une égalité de la forme

$$(21) \qquad lL + l'L' + l''L'' = 0,$$

où L désigne la somme de déterminants

$$\left| \frac{(a_i b_y c'_y f''_y)}{f_y} \quad f'_i \quad (a'_i b_y c'_y f''_y) \quad f''_i) \right|$$
$$+ \left| \frac{(a_i b_y c'_y f''_y)}{f_y} \quad f'_i \quad f''_i \quad (a''_i b_y c'_y f''_y) \right|,$$

et L', L'' des expressions analogues.

En combinant l'équation (21) avec les équations (18) et en éliminant l, l', l'', on a l'équation du plan osculateur à la cubique Γ_y passant par y :

$$\left| 1 \quad \frac{(a_x b_y c'_y f''_y)}{f_y} \quad L \right| = 0,$$

ou encore

$$\frac{1}{f_y f'_y f''_y} \times \left| f_y \quad (a_x b_y c'_y f''_y) \quad L f_y \right| = 0.$$

Digitized by Google

Donc, en regardant, dans l'équation

$$T_{10} \equiv | f_y \quad (a_x b_y c'_y f''_y) \quad L f_y | = 0,$$

les y comme variables, on a le *lieu des points d'osculation des plans osculateurs menés par le point extérieur* x *aux cubiques de la congruence* Γ. Ce lieu est une *surface du dixième ordre passant par le point* x *et le point* F *et admettant la courbe* c_6 *comme courbe triple,* car les points de cette courbe c_6 annulent les déterminants $(a_i b_y c'_y f''_y)$, etc., et sont des points doubles sur L, L′, L″ et, comme ils annulent aussi la seconde colonne de T_{10}, ils sont triples sur la surface T_{10}. Cette surface contient aussi la courbe c_7 relative au point x, car cette courbe rend proportionnelles les deux premières colonnes du déterminant T_{10}.

L'équation de T_{10} est vérifiée, quel que soit x, si l'on a

$$L = L' = L''$$

ou

$$(22) \left\{ \frac{| (a_i b_y c'_y f''_y) \; f_i \; (a'_i b_y c'_y f''_y) \; f''_i \; | + | (a_i b_y c'_y f''_y) \; f_i \; f'_i \; (a''_i b_y c'_y f''_y) |}{f_y} = \ldots = \ldots \right.$$

En coordonnées courantes y, ces relations représentent une courbe gauche, lieu des points y tels que le plan osculateur, en un de ces points, à la cubique correspondante passe par un point quelconque x. Ce plan osculateur est donc indéterminé et les points y en question ne peuvent être que des points doubles de cubiques dégénérées.

Ainsi, les équations (22) représentent la courbe gauche,

Digitized by Google

lieu des points doubles des cubiques dégénérées de la congruence Γ. Cette courbe est l'intersection partielle de deux surfaces du septième ordre, dont il faut défalquer la sextique plane qui rend indéterminé un des rapports L, L′, L″; il reste une courbe d'ordre 43; mais la ligne c_6 est double sur chacune des surfaces du septième ordre et compte pour 24 dans l'ordre de leur intersection. Le lieu véritable est donc une ligne ou un système de lignes d'ordre total 19. Il se compose d'une courbe du douzième ordre et des sept bisécantes de c_6 issues du point F. Car, si l'on refait les raisonnements ci-dessus pour une cubique se décomposant en trois droites dont l'une d rencontre les deux autres, c'est pour les points de cette droite d que le plan osculateur devient indéterminé, le mot *plan osculateur* ayant reçu l'extension nécessitée par l'adaptation du calcul.

On obtient de nouveaux résultats en résolvant, par rapport aux x, les équations d'une cubique variable de la congruence Γ. Afin de simplifier les calculs, nous les effectuons pour la courbe particulière

$$\frac{g_x}{f_x} = \frac{g'_x}{f'_x} = \frac{g''_x}{f''_x} = -\omega$$

et nous différons, jusqu'aux formules finales, l'introduction des paramètres α_1, α_2, α_3. L'équation

$$g_x + \omega f_x = 0$$

et les deux analogues donnent

$$\rho x_i = | g + \omega f \quad g' + \omega f' \quad g'' + \omega f'' |_i, \quad (i = 1,2,3,4);$$

Digitized by Google

l'indice i signifie que les symboles g, f, ... ont, dans les lignes successives du déterminant, les indices 1, 2, 3, 4 *sauf* i, et de plus ce déterminant est positif ou négatif suivant que i est pair ou impair. En développant on trouve

$$\rho x_i = (gg'g'')_i + \omega[(fg'g'')_i + (gf'g'')_i + (gg'f'')_i] + \omega^2[(ff'g'')_i + (fg'f'')_i + (gf'f'')_i] + \omega^3(ff'f'')_i.$$

Si le point x décrit un plan u, on a

$$(23) \quad \Sigma u_i x_i \equiv \Sigma u_i(gg'g'')_i + \omega\Sigma u_i[(fg'g'')_i + (gf'g'')_i + (gg'f'')_i] + \omega^2\Sigma u_i[(ff'g'')_i + (fg'f'')_i + (gf'f'')_i] + \omega^3\Sigma u_i(ff'f'')_i = 0.$$

1° Supposons que le plan u passe par le point $F \equiv (ff'f'')$; dans l'expression précédente, le terme en ω^3 est nul; l'équation en ω est du deuxième degré et, pour qu'elle ait des racines égales, il faut satisfaire à une équation homogène et du quatrième degré par rapport aux symboles g, g', g''; ceux-ci sont des fonctions linéaires de α_1, α_2, α_3 qui peuvent être remplacés par $(b_x c'_x f'_x)$, $-(a_x c'_x f'_x)$, $(a_x c'_x f'_x)$; donc on a une égalité du douzième ordre en x représentant la surface engendrée par les cubiques de la congruence Γ qui touchent un plan fixe passant par F en un point généralement distinct de F. On constate que la courbe c_6 est quadruple sur cette surface.

2° Si le plan u ne passe pas par F, pour qu'il soit tangent à une cubique de la congruence Γ, il faut que le discriminant de l'équation (23) en ω soit nul. Ce discriminant est homogène et du sixième degré par rapport aux symboles g, g', g'' et par suite aux paramètres α_1, α_2, α_3;

Digitized by Google

donc une équation homogène du dix-huitième ordre en x représente la surface engendrée par les cubiques de la congruence qui touchent un plan quelconque; la courbe c_6 est sextuple sur cette surface.

Deux pareilles surfaces du dix-huitième ordre, relatives à deux plans u et v ont une intersection du degré 18^2; la courbe c_6 étant sextuple sur chacune de ces surfaces compte pour une intersection d'ordre 6^3. Par chaque point de l'intersection résidue passent une cubique Γ tangente à u et une cubique Γ tangente à v; mais par un point hors de c_6, il ne passe qu'une cubique de la congruence Γ; donc l'intersection résidue se compose d'un nombre fini de cubiques, et ce nombre est $(18^2 - 6^3) : 3 = 36$.

Dans la congruence Γ, *il y a 36 cubiques touchant à la fois deux plans donnés,* ce qui se vérifie aussi en résolvant les deux équations du sixième degré en α_1, α_2, α_3.

Écrivons l'équation (23) sous la forme abrégée

$$A_0\omega^3 + 3A_1\omega^2 + 3A_2\omega + A_3 = 0; \tag{24}$$

les fonctions A_i sont du premier degré en u et du $i^{ième}$ en g, g', g'', donc en α_1, α_2, α_3. Pour que le plan u soit osculateur, il faut que l'on ait

$$\frac{A_0}{A_1} = -\frac{A_1}{A_2} = \frac{A_2}{A_3}, \tag{25}$$

d'où l'on peut tirer six valeurs de α_1, α_2, α_3. Donc, *il y a six cubiques de la congruence* Γ *qui osculent un plan donné.*

L'équation (24) est indéterminée si l'on a

$$A_0 = 0, \quad A_1 = 0, \quad A_2 = 0, \quad A_3 = 0; \tag{26}$$

Digitized by Google

dans ce cas, la cubique dégénère en une conique (ou un couple de droites) dans le plan u, plus une droite; l'équation $A_3 = 0$ ou $\Sigma u_i(ff'f'')_i = 0$ exprime que le plan u passe par le point F. Si, entre les équations $A_0 = A_1 = A_2 = 0$, on élimine α_1, α_2, α_3, on obtient l'équation tangentielle d'une surface; en y joignant $A_3 = 0$, on a, en coordonnées tangentielles, le cône de sommet F enveloppé par les plans des coniques des courbes dégénérées dans la congruence Γ.

Si, au contraire, entre les équations (26), on élimine les u, on a une relation du sixième ordre en α_1, α_2, α_3 donnant les cubiques dégénérées de la congruence Γ; cette égalité se transforme en une équation du dix-huitième ordre en x qui représente la surface des trisécantes de c_6 (ordre 8) et la surface des coniques cinq fois sécante de c_6 et passant par F (ordre 10); on vérifie donc un résultat antérieur.

La courbe c_6 est sextuple sur la surface du dix-huitième ordre; nous savons qu'elle est triple sur la surface des trisécantes, donc elle est aussi triple sur la surface des coniques cinq fois sécante, et elle compte pour 54 dans le degré de l'intersection de ces deux surfaces; cette intersection, d'ordre 80, comprend encore les quatorze trisécantes appartenant à des cubiques dégénérées en trois droites et la courbe du douzième ordre lieu des points doubles des cubiques dégénérées.

Les équations (25) sont les équations tangentielles de la développable osculatrice à la cubique gauche $g_x + \omega f_x = 0$, etc. On peut obtenir l'équation ponctuelle unique de cette surface : une bisécante de la cubique est

Digitized by Google

représentée par les égalités

$$(27)\qquad \left\{\begin{array}{l} \lambda g_x + \lambda' g'_x + \lambda'' g''_x = 0, \\ \lambda f_x + \lambda' f'_x + \lambda'' g''_x = 0. \end{array}\right.$$

En y remplaçant les x par les expressions proportionnelles, fonctions de ω, on a deux équations ayant respectivement pour racines, l'une les paramètres 0, ω, ω' du point $(gg'g'')$ et des appuis de la bisécante, l'autre les paramètres ∞, ω, ω' du point $(ff'f'')$ et des mêmes appuis. En divisant la première par ω, les deux équations sont identiques et le calcul vérifie qu'elles se réduisent l'une et l'autre à

$$\left\{\begin{array}{l} \lambda(fgg'g'') \\ +\lambda'(f'gg'g'') \\ +\lambda''(f''gg'g'') \end{array}\right\} + \omega \left\{\begin{array}{l} \lambda[(fgf'g'')+(fgg'f'')] \\ +\lambda'[(f'fg'g'')+(f'gg'f'')] \\ +\lambda''[(f''gf'g'')+(f''fg'g'')] \end{array}\right\} - \omega^2 \left\{\begin{array}{l} \lambda(gff'f'') \\ +\lambda'(g'ff'f'') \\ +\lambda''(g''ff'f'') \end{array}\right\} = 0.$$

Pour que la bisécante (27) soit tangente, il faut que l'on ait

$$\left\{\begin{array}{l} \lambda[(fgf'g'')+(fgg'f'')] \\ +\lambda'[(f'fg'g'')+(f'gg'f'')] \\ +\lambda''[(f''gf'g'')+(f''fg'g'')] \end{array}\right\}^2 + 4 \left\{\begin{array}{l} \lambda(fgg'g'') \\ +\lambda'(f'gg'g'') \\ +\lambda''(f''gg'g'') \end{array}\right\} \times \left\{\begin{array}{l} \lambda(gff'f'') \\ +\lambda'(g'ff'f'') \\ +\lambda''(g''ff'f'') \end{array}\right\} = 0.$$

Remplaçons λ, λ', λ'' respectivement par

$$(g'_x f''_x - f'_x g''_x),\quad (g''_x f_x - f''_x g_x),\quad (g_x f'_x - f_x g'_x),$$

et nous aurons l'équation ponctuelle de la développable osculatrice.

Du quatrième degré en x, comme cela devrait être,

Digitized by Google

cette égalité contient, au sixième degré, les symboles g, g', g'', donc aussi les paramètres α_1, α_2, α_3; par suite, si x est un point fixe et si l'on substitue aux α des fonctions cubiques des coordonnées courantes, on a une surface du dix-huitième ordre, engendrée par les cubiques Γ qui envoient une tangente par un point fixe x. La courbe c_6 est sextuple sur cette surface.

Toute congruence de cubiques gauches établit une *liaison* faisant correspondre, à tout point y de l'espace, les plans osculateurs aux cubiques de la congruence qui passent par ce point y. Cette liaison est représentée par une équation à deux séries de variables cogrédientes x et y. Dans la congruence actuelle, l'équation de cette liaison n'est autre que la relation $T_{10} = 0$. La liaison a ceci de particulier que tout point y est situé dans chacun des plans correspondants; en d'autres termes, c'est un *système focal supérieur* (*Nullsystem*).

On sait que tout système focal supérieur a trois nombres caractéristiques : 1° le nombre α de plans répondant à un point; 2° le nombre β de points répondant à un plan; 3° le nombre γ de fois qu'une droite est dans un plan répondant à un de ses points. Si, en outre, on appelle μ l'ordre de la surface, lieu des points dont un plan correspondant passe par un point fixe, et γ l'ordre de la courbe gauche, lieu des points dont un plan correspondant passe par un axe, on a les relations connues pour tout système focal supérieur :

$$\alpha + \gamma = \mu, \quad \beta + \gamma = \nu.$$

Dans la congruence Γ, on a, d'après les développements antérieurs,

$$\alpha = 1, \quad \beta = 6, \quad \mu = 10,$$

Digitized by Google

par suite

$$\gamma = 9 \quad \text{et} \quad \nu = 15.$$

Parmi les cubiques Γ *qui s'appuient sur une droite donnée, il y en a neuf dont le plan osculateur contient cette droite.*

Par une droite donnée, on peut mener une infinité simple des plans osculateurs à des cubiques Γ*; le lieu des points d'osculation est une courbe gauche du quinzième ordre.*

Nous étudions ici les ∞^2 ternes T de points où les cubiques de la congruence Γ percent un plan fixe. Si ce plan fixe est la face x_4 du tétraèdre de référence, les équations de la congruence T de triangles sont les mêmes que celles de la congruence Γ de cubiques, savoir

$$\frac{\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x}{f_x} = \ldots = \ldots,$$

pourvu que l'on suppose les formes a_x, b_x, ..., *ternaires*, en x_1, x_2, x_3. On exclut l'hypothèse où le plan x_4 passe par le point $F \equiv (ff'f'')$ et aussi celle où les trois plans f_x, f'_x, f''_x passent par un même axe; par suite, dans le domaine ternaire, les droites f_x, f'_x, f''_x sont sans point commun et peuvent être prises pour côtés du triangle de référence. Alors la congruence de triangles T est représentée par les relations

$$\frac{\alpha_1 a_x + \alpha_2 b_x + \alpha_3 c_x}{x_1} = \frac{\alpha_1 a'_x + \alpha_2 b'_x + \alpha_3 c'_x}{x_2} = \frac{\alpha_1 a''_x + \alpha_2 b''_x + \alpha_3 c''_x}{x_3} = -\Omega.$$

Si y est un sommet d'un triangle T, on a l'égalité

$$\alpha_1 a_y + \alpha_2 b_y + \alpha_3 c_y + \Omega y_4 = 0$$

Digitized by Google

et deux analogues, d'où l'on tire

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = \begin{vmatrix} b_y & c_y & y_1 \\ b'_y & c'_y & y_2 \\ b''_y & c''_y & y_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} c_y & a_y & y_1 \\ c'_y & a'_y & y_2 \\ c''_y & a''_y & y_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} a_y & b_y & y_1 \\ a'_y & b'_y & y_2 \\ a''_y & b''_y & y_3 \end{vmatrix}$$

et le triangle T ayant y pour sommet est représenté par les relations

$$(28) \qquad x_1 : x_2 : x_3 = (a_x b_y c'_y y_3) : (a'_x b_y c'_y y_3) : (a''_x b_y c'_y y_3);$$

chaque parenthèse représente un déterminant dont le terme principal est seul écrit (*).

Dans ce triangle, nous désignons par u_τ le côté opposé au sommet y. Les relations (28) impliquent une correspondance entre ce point y et cette droite u. Nous cherchons la représentation explicite de cette correspondance. Deux des coniques circonscrites au triangle particulier T ont pour équations

$$x_2(a_x b_y c'_y y_3) - x_1(a'_x b_y c'_y y_3) = 0,$$
$$x_3(a_x b_y c'_y y_3) - x_1(a''_x b_y c'_y y_3) = 0;$$

elles définissent un faisceau dont les points de base sont : le point y d'où nous sommes parti; le point commun aux droites $x_1 = 0$ et $(a_x b_y c'_y y_3) = 0$; et deux points de la droite u.

(*) Par exemple $(a_x\ b_x\ c'_y\ y_3)$ désigne

$$\begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x & x_1 \\ a_y & b_y & c_y & y_1 \\ a'_y & b'_y & c'_y & y_2 \\ a''_y & b''_y & c''_y & y_3 \end{vmatrix}.$$

Digitized by Google

Parmi les courbes de ce faisceau, il en est une qui dégénère en la droite u et la droite joignant le point y au point de rencontre des rayons $x_1 = 0$ et $(a_x b_y c'_y y_3) = 0$; cette dernière droite a pour équation $(a_x b_y c'_y y_3) = 0$, puisque ce déterminant s'annule pour $x = y$. Donc, pour une valeur convenable de k, on doit avoir

$$(29)\quad x_2(a_x b_y c'_y y_3) - x_1(a'_x b_y c'_y y_3) + k x_3(a_x b_y c'_y y_3) - k x_1(a''_x b_y c'_y y_3) \equiv u_x(a_x b_y c'_y y_3).$$

En faisant, dans cette identité, d'abord $x_1 = x_3 = 0$, puis $x_1 = x_2 = 0$, on trouve successivement

$$u_1 = 1, \quad u_3 = k;$$

en y faisant $x_2 = x_3 = 0$, on trouve ensuite

$$(30)\qquad -(a'_1 b_y c'_y y_3) - k(a''_1 b_y c'_y y_3) = u_1(a_1 b_y c'_y y_3).$$

Enfin, en exprimant que le terme en $x_1 x_2$ est le même dans les deux membres de l'identité (29), on obtient

$$(31)\qquad (a_1 b_y c'_y y_3) - (a'_2 b_y c'_y y_3) - k(a''_2 b_y c'_y y_3) = u_1(a_2 b_y c'_y y_3) + u_2(a_1 b_y c'_y y_3).$$

Les égalités (30) et (31) donnent, puisque $u_2 = 1$ et $u_3 = k$,

$$(32)\quad \begin{cases} u_1(a_1 b_y c'_y y_3) + u_2(a'_1 b_y c'_y y_3) + u_3(a''_1 b_y c'_y y_3) = 0, \\ u_1(a_2 b_y c'_y y_3) + u_2(a'_2 b_y c'_y y_3) + u_3(a''_2 b_y c'_y y_3) = 0. \end{cases}$$

Les six parenthèses représentent, en coordonnées y,

Digitized by Google

six cubiques passant par les six points C_6 où le plan $y_4 = 0$ coupe la courbe c_6, c'est-à-dire les six points qui annulent la matrice de formes ternaires

$$\| \; a_x \quad b_x \quad c_x \quad f_x \; \|_1^3.$$

Des équations (32) on tire

$$(33) \qquad u_1 : u_2 : u_3 = \begin{vmatrix} (a_1' b_y c_y' y_3) & (a_1'' b_y c_y' y_3) \\ (a_2' b_y c_y' y_3) & (a_2'' b_y c_y' y_3) \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} (a_1'' b_y c_y' y_3) & (a_1 b_y c_y' y_3) \\ (a_2'' b_y c_y' y_3) & (a_2 b_y c_y' y_3) \end{vmatrix}$$

$$: \begin{vmatrix} (a_1 b_y c_y' y_3) & (a_1' b_y c_y' y_3) \\ (a_2 b_y c_y' y_3) & (a_2' b_y c_y' y_3) \end{vmatrix}.$$

Les expressions du second membre sont des formes sextiques ayant des points doubles aux six points C_6; il ne faut pas oublier que, dans la symbolique employée, le déterminant $(a_1 b_y c_y' y_3)$ a pour première ligne a_1, b_1, c_1, 1, tandis que le déterminant $(a_2 b_y c_y' y_3)$, par exemple, a pour première ligne a_2, b_2, c_2, 0.

Dans les relations (33), les expressions du second membre sont toutes divisibles par y_3, car on a, par exemple,

$$\begin{vmatrix} (a_1' b_y c_y' y_3) & (a_1'' b_y c_y' y_3) \\ (a_2' b_y c_y' y_3) & (a_2'' b_y c_y' y_3) \end{vmatrix} \equiv \frac{1}{y_1 y_2} \begin{vmatrix} (a_1' y_1 \, b_y \, c_y' \, y_3) & (a_1'' y_1 \, b_y \, c_y' \, y_3) \\ (a_2' y_2 \, b_y \, c_y' \, y_3) & (a_2'' y_2 \, b_y \, c_y' \, y_3) \end{vmatrix}$$

$$\equiv \frac{1}{y_2} \begin{vmatrix} (a_1' b_y c_y' y_3) & (a_1'' b_y c_y' y_3) \\ (a_1' y_1 + a_2' y_2 \, b_y \, c_y' \, y_3) & (a_1'' y_1 + a_2'' y_2 \, b_y \, c_y' \, y_3) \end{vmatrix}$$

Or, à cause des identités

$$(a_y' b_y c_y' y_3) \equiv 0, \quad (a_y'' b_y c_y' y_3) \equiv 0,$$

Digitized by Google

la seconde ligne de ce dernier déterminant peut se remplacer par

$$-(a'_3 y_3 \; b_y \; c'_y \; y_3) \qquad -(a''_3 y_3 \; b_y \; c'_y \; y_3)$$

et montre le facteur y_3. On peut donc faire disparaître ce facteur du second membre des égalités (33); comme la droite $y_3 = 0$ ne passe en général par aucun des points C_6, après cette simplification, la transformation (33) rend u_1, u_2, u_3 proportionnels aux premiers membres de trois quintiques à six points doubles C_6; deux courbes du réseau qu'elles déterminent n'ont plus qu'un point commun et la transformation (y, u) est une *transformation Cremona*, ce qui devait être, puisque une droite u est bisécante d'une seule cubique Γ qui perce encore le plan fixe en un seul point y.

D'après la théorie générale des transformations Cremona, il doit y avoir le même nombre d'éléments singuliers dans les deux transformations inverses; donc il y a, dans le plan fixe, six droites a qui sont bisécantes d'une infinité de cubiques; la congruence des bisécantes singulières serait donc de sixième classe.

On sait que les cubiques gauches par cinq points percent un plan quelconque suivant des sommets de triangles autopolaires pour une même conique. Nous avons démontré (*) que les cubiques par deux points et ayant trois bisécantes communes déterminent, dans certains plans, des triangles autopolaires par rapport à

(*) *Journal f. reine u. angewandte Mathematik*, t. 132.

Digitized by Google

une même conique et que ces plans enveloppent une quadrique.

Nous allons établir ce résultat négatif que les cubiques l' ne déterminent des triangles pareils dans aucun plan.

Reprenons les équations

$$g_x + \omega f_x = 0, \text{ etc.},$$

qui représentent, en coordonnées x_1, x_2, x_3, les sommets d'un triangle A B C dans le plan $x_4 = 0$. Soit c_2 une conique pour laquelle ce triangle est autopolaire. Elle est harmoniquement inscrite à toute conique par A, B, C et la réciproque est aisée. Si donc l'équation tangentielle de c_2 est

$$\Sigma A_{ik} u_i u_k \equiv A_{11} u_1^2 + 2A_{12} u_1 u_2 + \cdots = 0, \qquad (A_{ik} = A_{ki}),$$

l'équation ponctuelle des coniques circonscrites à A B C est

$$|\lambda g_x f_x| \equiv \Sigma B_{ik} x_i x_k = 0; \; B_{11} = |\lambda g_1 f_1|,$$
$$2B_{12} = 2B_{21} = |\lambda g_1 f_2| + |\lambda g_2 f_1|, \text{ etc.}$$

La première est harmoniquement inscrite à la seconde, si l'on a

$$\Sigma A_{ik} B_{ik} \equiv A_{11} B_{11} + 2A_{12} B_{12} + \cdots \equiv A_{11} |\lambda g_1 f_1| + A_{12} |\lambda g_1 f_2| + A_{21} |\lambda g_2 f_1| + \cdots$$
$$\equiv \Sigma A_{ik} |\lambda g_i f_k| = 0, \quad (i = 1,2,3;\; k = 1,2,3).$$

Si le triangle A B C est autopolaire pour la conique c_2, cette dernière relation est vérifiée par toutes les valeurs de λ, λ', λ'', donc

$$\Sigma A_{ik}(g_i' f_k'' - g_i'' f_k) = \Sigma A_{ik}(g_i'' f_k - g_i f_k'') = \Sigma A_{ik}(g_i f_k' - g_i' f_k) = 0.$$

Digitized by Google

Introduisons les paramètres α_1, α_2, α_3; nous aurons la relation

$$\alpha_1 \Sigma A_{ik}(a'_i f''_k - a''_i f'_k) + \alpha_2 \Sigma A_{ik}(b'_i f''_k - b''_i f'_k)$$
$$+ \alpha_3 \Sigma A_{ik}(c'_i f''_k - c''_i f'_k) = 0$$

et deux analogues. Pour qu'une conique c_2 admette les ∞^2 triangles T, correspondant à toutes les valeurs des α, comme triangles autopolaires, il faut que ces dernières relations soient vérifiées pour toutes les valeurs des α ou que l'on ait la relation

$$\Sigma A_{ik}(a'_i f''_k - a''_i f'_k) = 0$$

et huit analogues. On peut en éliminer les six quantités homogènes A_{ik} et l'on a une matrice à neuf lignes et six colonnes. Il faut donc quatre conditions pour que le plan x_4 coupe les cubiques Γ suivant des triangles autopolaires pour une même conique. Mais les plans de l'espace sont en nombre triplement infini; il n'y en a généralement aucun qui vérifie quatre conditions.

Nous attirons l'attention sur le problème suivant : Chercher pour quelles congruences spéciales Γ les quatre conditions précitées sont satisfaites par un nombre fini ou infini de plans.

Gand, le 13 août 1906.

—

Digitized by Google

Sur l'invariantologie de la cubique gauche; par M. Stuyvaert, docteur spécial en mathématiques, à Gand.

Le problème des formes invariantes d'une figure géométrique et celui des systèmes de figures de la même famille sont au fond, sinon identiques, du moins fort apparentés. L'un et l'autre se ramènent à l'étude de la figure sous sa représentation la plus générale.

Car envisager les propriétés que ne trouble pas la transformation des coordonnées, c'est considérer la figure sans aucun lien spécial avec les repères. Et traiter un système de figures, c'est examiner un être géométrique mobile dans les limites de ce système; et cet être n'aura de relations avec les repères que dans certaines positions exceptionnelles de son mouvement.

Pour la cubique gauche, nous avons commencé cette théorie générale dans notre *Étude de quelques surfaces algébriques* (*) et dans une note des *Comptes rendus de l'Académie de Paris* (novembre 1905). Il nous reste à la compléter.

La question des invariants d'une figure se ramène à une question d'algèbre, savoir l'invariantologie d'une ou de plusieurs formes algébriques, à condition que l'être géométrique et sa représentation par l'analyse concordent, non seulement dans le cas général, mais encore dans toutes les dégénérescences.

(*) Gand, Hoste; et Paris, Gauthier-Villars, 1902, chap. III.

Digitized by Google

Cette idée, nous la trouvons, sous une autre forme, dans une thèse annexée à la dissertation de M. F. Schuh (*) : « Les notions de courbe rationnelle et de courbe de genre nul ne sont pas identiques. »

Par exemple, la forme quadratique ternaire représente, en coordonnées ponctuelles, soit la conique, soit un couple de droites distinctes ou coïncidentes. En coordonnées tangentielles, elle représente la conique ou le couple de points séparés ou confondus. Enfin, les équations paramétriques de la courbe rationnelle plane du second ordre représentent la conique ou une seule droite ou un point. Nous avons indiqué ce dernier fait dans les *Nouvelles Annales de mathématiques* (octobre 1905) et dans un mémoire encore inédit et couronné par l'Académie royale de Belgique (Prix F. Deruyts, 1906).

Si donc on veut faire l'invariantologie d'une figure, à laquelle on donne le nom général de conique, il faut choisir les dégénérescences que l'on veut admettre, ou, en d'autres termes, préciser la définition des courbse étudiées de manière à fixer le mode de représentation.

Si l'on peut, dans tous les cas, passer d'une représentation à une autre, la seconde doit présenter des modes de dégénérescence correspondant à tous ceux de la première; mais cette seconde représentation peut ne pas être la plus générale de son espèce.

Ainsi, on peut toujours, étant donnée l'équation ponctuelle du second degré, passer à l'équation tangentielle; mais celle-ci n'est pas la plus générale et ne représente jamais deux points distincts. Néanmoins elle

(*) Amsterdam, Olivier, 1905.

Digitized by Google

a un mode de dégénérescence correspondant à chaque mode de dégénérescence de la conique initiale : suivant que celle-ci se réduit à deux droites séparées ou deux droites confondues, la courbe tangentielle n'est plus qu'un seul point ou est complètement indéterminée.

Au contraire, on ne peut pas toujours passer de l'équation ponctuelle ordinaire à la représentation paramétrique : cette transformation est impossible quand la courbe ponctuelle dégénère en deux droites distinctes.

Passons aux courbes gauches.

Si la ligne considérée est, par définition, l'intersection totale de deux surfaces algébriques les plus générales d'ordre donné, les invariants de cette courbe sont des invariants simultanés des formes ponctuelles représentatives des deux surfaces; et l'on est ramené à des problèmes dont nous ne nous occupons pas ici.

Mais si une courbe, telle la cubique gauche, n'est pas l'intersection totale de deux surfaces, la question de ses invariants présente les mêmes difficultés que sa représentation même. Et l'on sait que, pour les courbes algébriques gauches en général, cette question de la représentation n'a pas encore reçu de solution satisfaisante.

Si nous nous en tenons à la cubique gauche, nous devons, ainsi que nous l'avons fait observer, faire un choix parmi les définitions possibles de cette ligne.

Nous appelons cubique gauche l'intersection partielle de deux quadriques possédant encore une droite commune.

Cette intersection peut être une courbe proprement dite, ou elle peut présenter les dégénérescences suivantes :

1° Une droite et une conique ayant un point commun;

Digitized by Google

2° Trois droites dont une rencontre les deux autres et dont deux peuvent coïncider;

3° Enfin un plan si les quadriques dégénèrent en ayant un plan commun, ou une quadrique si les deux surfaces coïncident, ou tout l'espace si les coefficients des équations des quadriques sont tous nuls.

Dans toutes ces dégénérescences, les deux quadriques ont, outre la droite qu'on leur suppose commune, au moins une seconde droite commune; de sorte que la condition exigée pour le premier mode de dégénérescence l'est aussi pour les dégénérescences ultérieures.

Cette condition est unique, comme nous le verrons, elle ne dépend pas du tétraèdre fondamental; elle est donc satisfaite quand un invariant s'évanouit.

La cubique gauche n'a qu'un seul invariant. Car, si elle en avait deux indépendants, elle posséderait un invariant absolu, et l'on ne pourrait transformer l'une dans l'autre, par collinéation, que les cubiques ayant le même invariant absolu. Or deux cubiques proprement dites se transforment l'une dans l'autre par toute collinéation qui fait correspondre un tétraèdre d'osculation et un point de l'une à un tétraèdre d'osculation et un point quelconques de l'autre.

D'ailleurs, la représentation la plus simple de la cubique gauche, celle de Möbius :

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = \omega^3 : \omega^2 : \omega : 1,$$

ne contient aucune constante fixe. Il n'en est pas de même par exemple pour la quartique gauche rationnelle, car sa représentation la plus simple, celle de M. Bertini :

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = \omega^3 : \omega^2(\omega^2 - a^2) : \omega^2 - 1 : \omega,$$

Digitized by Google

contient une constante a; on peut donc conjecturer que cette courbe possède un invariant absolu et, par suite, deux invariants indépendants.

Pour chercher l'invariant de la cubique gauche telle que nous l'avons définie, montrons qu'il faut écarter la représentation paramétrique, au moins comme point de départ. Soit

$$(1) \qquad \rho x_i = \sum_{k=1}^{k=4} a_{ik}\omega^{4-k}$$

cette représentation. Si l'on fait subir une transformation linéaire au paramètre ω, on obtient encore la même cubique rapportée au même tétraèdre fondamental. Par contre, si l'on veut obtenir une expression qui se conserve, au module près, dans une transformation de coordonnées, c'est aux variables x_i qu'il faut imposer une transformation linéaire; alors les coefficients a_{ik} se transforment, non comme des coefficients de formes cubiques binaires, mais comme quatre séries de quatre variables cogrédientes entre elles, et l'on sait que le seul invariant de ces quantités est leur déterminant

$$| a_{ik} |.$$

Lorsque cet invariant s'annule, il existe une même relation linéaire entre les éléments de ses diverses colonnes et, par suite, une relation de la forme

$$mx_1 + nx_2 + px_3 + qx_4 = 0$$

entre les coordonnées d'un point quelconque de la cubique. La courbe rationnelle se réduit, dans ce cas, à une courbe plane, généralement du troisième ordre.

Ainsi la courbe rationnelle, dans ses dégénérescences, ne se confond pas toujours avec la cubique gauche telle

Digitized by Google

que nous l'avons définie, et pour étudier celle-ci, nous ne pouvons pas partir des équations paramétriques.

Toutefois, dans l'hypothèse $(a_{ik}) = 0$, les polynômes en ω des formules (1) peuvent avoir un facteur commun du premier degré $\omega - \omega'$, et ceci constitue un cas plus particulier. Alors la courbe n'est plus que du second degré et sa représentation paramétrique s'obtient en supprimant le facteur $\omega - \omega'$.

Pour montrer, d'une autre manière, la différence entre la cubique gauche, telle que nous l'avons définie, et la courbe rationnelle du troisième ordre, essayons de représenter, par des formules paramétriques, la cubique gauche dégénérée en une conique $x_1^2 - x_2x_3 = 0$ dans le plan x_4 et la droite $x_1 = x_2 = 0$ qui s'appuie sur la conique. Les deux quadriques suivantes :

$$(2) \qquad \begin{cases} x_4x_1 + x_1^2 - x_2x_3 = 0, \\ kx_4x_1 + x_1^2 - x_2x_3 = 0, \end{cases}$$

passent par cette conique et cette droite, et contiennent encore l'arête $x_1\ x_3$ du tétraèdre de référence. Les équations (2) écrites sous la forme ci-après ne conviennent plus à cette arête et ne représentent que la cubique dégénérée :

$$(3) \qquad \frac{x_1}{x_3} = \frac{x_2}{x_4 + x_1} = \frac{x_2}{kx_4 + x_1}.$$

En posant chacun de ces rapports égal à ω, on trouve immédiatement

$$\begin{cases} x_1 : x_2 : x_3 = \omega : \omega^2 : 1, \\ x_4 = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Ainsi, quand une cubique gauche dégénère en une droite et une conique, la représentation paramétrique ne s'applique qu'à la conique.

Les formules de Möbius :

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = \omega^3 : \omega^2 : \omega : 1,$$

qui conviennent si bien pour l'étude d'une seule cubique, ne peuvent donc guère rendre de service pour la question des invariants. Il en est de même de la représentation suivante, qui se déduit de celle de Möbius :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{x_2}{x_3} = \frac{x_3}{x_4};$$

elle ne peut pas nous être utile, même si nous remplaçons x_1, x_2, x_3, x_4 par quatre formes linéaires quelconques :

$$\frac{m_x}{n_x} = \frac{n_x}{p_x} = \frac{p_x}{q_x}.$$

En effet, toute transformation linéaire substitue à ces quatre formes quatre autres fonctions, linéaires aussi, et le seul invariant possible est le déterminant

$$| \; m_i \; n_i \; p_i \; q_i \; |$$

des coefficients. Quand il s'évanouit, les deux cônes

$$m_x p_x - n_x^2 = 0, \quad n_x q_x - p_x^2 = 0$$

sont de même sommet et se coupent suivant quatre génératrices dont une ($n_x = p_x = 0$) est à défalquer; donc

Digitized by Google

la cubique gauche dégénère en trois droites concourantes.

Ainsi les modes de dégénérescence de la cubique gauche, telle que nous l'avons définie, ne se rencontrent pas tous dans la représentation actuelle.

Après avoir rejeté ces diverses représentations, il est temps d'en chercher une qui s'adapte en tout à la définition choisie pour la cubique gauche.

Si $a_x = b_x = 0$ est la droite commune aux deux quadriques, celles-ci peuvent s'écrire

$$a_x b'_x - b_x a'_x = 0,$$
$$a_x b''_x - b_x a''_x = 0,$$

d'où, pour la courbe qui complète leur intersection,

$$(4) \qquad \left\| \begin{matrix} a_x & a'_x & a''_x \\ b_x & b'_x & b''_x \end{matrix} \right\| = 0, \quad \text{ou} \quad \frac{a_x}{b_x} = \frac{a'_x}{b'_x} = \frac{a''_x}{b''_x} = \omega.$$

Toute transformation linéaire change cette matrice en une autre à six formes linéaires.

Cette représentation admet visiblement tous les modes de dégénérescence que comprend notre définition de la cubique gauche. Nous nous en sommes servi déjà dans divers mémoires; ici nous montrons que son emploi s'impose.

Signalons toutefois un inconvénient : une même courbe est représentée par une infinité de matrices, puisque l'on peut appliquer le principe de l'addition des lignes et des colonnes.

Ayant fixé le mode de représentation, cherchons l'invariant de la cubique.

Digitized by Google

C'est un invariant simultané des six formes linéaires figurant dans la matrice (4); c'est donc une somme de produits de déterminants de ces formes prises quatre à quatre. Mais pour qu'une expression pareille soit un invariant de la cubique, il faut qu'elle se conserve, à un facteur constant près, quand on modifie la matrice de manière à représenter toujours la même courbe. Il semble difficile de découvrir *a priori* l'unique somme de produits de déterminants qui satisfait à cette condition.

Par contre, on peut chercher l'invariant, d'une manière indirecte, en exprimant que la cubique dégénère, et ce problème se résout de diverses façons. Bien que nous ayons donné une solution dans notre *Étude de quelques surfaces algébriques*, nous devrons reprendre ici cet essai trop incomplet, et, pour ne pas nous répéter, nous aurons recours à de nouvelles méthodes.

Nous avons montré pourquoi l'on ne peut pas prendre la représentation paramétrique la plus générale pour point de départ. Mais rien ne nous empêche de passer de la matrice (4) à une représentation paramétrique; les équations (4) résolues par rapport aux x donnent

$$(5)\qquad \rho x_i = (a - \omega b \;\; a' - \omega b' \;\; a'' - \omega b'')_i, \quad (i = 1, 2, 3, 4);$$

l'indice i du déterminant indique que les symboles a, b, ... doivent prendre, dans les lignes successives, les indices 1, 2, 3, 4, *sauf* i; de plus, ce déterminant sera précédé du signe + ou — suivant que i sera pair ou impair. En ordonnant par rapport à ω, on obtient

$$(6)\qquad \rho x_i = (aa'a'')_i - \omega[(ba'a'')_i + (ab'a'')_i + (aa'b'')_i].$$
$$+ \omega^2[(bb'a'')_i + (ba'b'')_i + (ab'b'')_i] - \omega^3(bb'b'')_i.$$

Digitized by Google

Le passage à la représentation paramétrique est toujours possible, excepté quand les équations (4) en x_i sont indéterminées, quel que soit le rapport ω, c'est-à-dire quand on a, pour toute valeur de ω :

$$\| a_i - \omega b_i \quad a'_i - \omega b'_i \quad a''_i - \omega b''_i \| = 0, \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

ce qui équivaut à diverses conditions, au nombre desquelles figurent celles qui expriment que les six plans a, b, a', b', a'', b'' passent par un même point. Or cette hypothèse, nous pouvons l'exclure si nous considérons seulement la cubique gauche, intersection partielle de deux quadriques, et son premier mode de dégénérescence, le seul qui nous occupe en ce moment.

Dans le cas où la cubique dégénère en une droite et une conique, les formules paramétriques ne représentent, avons-nous dit, que cette dernière courbe, et les formes en ω proportionnelles à x_1, x_2, x_3, x_4 doivent avoir une racine commune; dès lors le déterminant de leurs coefficients est nul, et l'on a

$$(7) \quad I \equiv \begin{vmatrix} (aa'a'')_i & (ba'a'')_i + (ab'a'')_i + (aa'b'')_i \\ (bb'a'')_i + (ba'b'')_i + (ab'b'')_i & (bb'b'')_i \end{vmatrix} = 0.$$

Telle est donc la condition de dégénérescence, et I est l'invariant unique de la cubique gauche.

Dans notre *Étude de quelques surfaces algébriques*, nous avons indiqué le moyen de développer I sous forme d'une somme de produits de déterminants à quatre lignes. A cet effet, nous avons décomposé la seconde et la troisième colonne de I et remplacé cet invariant par une

Digitized by Google

somme de neuf déterminants dont nous avons transformé l'un :

$$| \ (aa'a'')_i \quad (ba'a'')_i \quad (bb'a'')_i \quad (bb'b'')_i \ |,$$

en cette autre expression :

$$-(baa'a'')(a'bb'a'')(a''bb'b'').$$

Nous avons affirmé aussi que l'on trouverait des expressions analogues pour les huit autres déterminants. Il y avait là un léger manque de précision qui était alors sans inconvénient : on pourrait croire que le développement de I contient neuf produits de trois déterminants à quatre lignes. En fait, il en contient douze; car, si l'on effectue les calculs, on trouve que six des neuf termes de I se transforment chacun en un produit de trois facteurs comme ci-dessus, tandis que les trois autres donnent chacun une somme de deux produits pareils.

Mais il est oiseux de développer ces calculs parce que la méthode utilisée pour un des termes de I s'applique à ce déterminant tout entier. En effet, multiplions I par $(bb'b''a)$ en observant la règle connue de la multiplication des déterminants, et remarquons que tout déterminant contenant deux symboles identiques est nul. Il vient alors

$$I \times (bb'b''a) \equiv \begin{vmatrix} (baa'a'') & (bab'a'') + (baa'b'') & (bab'b'') & 0 \\ (b'aa'a'') & (b'ba'a'') + (b'aa'b'') & (b'ba'b'') & 0 \\ (b''aa'a'') & (b''ba'a'') + (b''ab'a'') & (b''bb'a'') & 0 \\ 0 & (aba'a'') & (abb'a'') + (aba'b'') & (abb'b'') \end{vmatrix}.$$

Divisant, de part et d'autre, par $(bb'b''a)$, nous obte-

Digitized by Google

nons, après quelques transformations :

$$(8)\qquad I \equiv \begin{vmatrix} (aa'a''b) & (aa'b''b) - (a''abb') & (abb'b'') \\ (aa'a''b') & (a'a''bb') - (aa'b'b'') & (a'bb'b'') \\ (aa'a''b'') & (a''ab'b'') - (a'a''b''b) & (a''bb'b'') \end{vmatrix}.$$

Lorsque l'invariant I s'évanouit, la cubique dégénère et il y a intérêt à déterminer la droite et la conique auxquelles se réduit la courbe.

Ce qui précède permet déjà de fixer le plan de la conique; car si l'invariant I s'annule, il existe une même relation linéaire entre les éléments de chaque colonne du déterminant (7) et, par suite, on a, quel que soit ω :

$$(9)\qquad M_1x_1 + M_2x_2 + M_3x_3 + M_4x_4 = 0,$$

les coefficients M_i étant les mineurs du déterminant (7) par rapport aux éléments d'une colonne quelconque, par exemple la seconde. Mais alors la relation (9), qui n'est autre que l'équation du plan cherché, peut s'écrire

$$\left| \begin{matrix} (aa'a'')_i & x_i & (bb'a'')_i + (ba'b'')_i + (ab'b'')_i & (bb'b'')_i \end{matrix} \right| = 0,$$

et, en multipliant, comme plus haut, par $(bb'b''a)$, on ramène à un déterminant à trois colonnes. Ainsi

$$(10)\qquad \begin{vmatrix} (aa'a''b) & b_x & (abb'b'') \\ (aa'a''b') & b'_x & (a'bb'b'') \\ (aa'a''b'') & b''_x & (a''bb'b'') \end{vmatrix} = 0$$

Digitized by Google

est l'équation du plan de la conique, quand la cubique gauche dégénère.

Il est clair que l'équation de ce plan s'obtient aussi en remplaçant, dans le déterminant (8), les éléments d'une colonne quelconque par les formes b_x, b'_x, b''_x ou par les formes a_x, a'_x, a''_x. On peut vérifier directement que, dans l'hypothèse $I = 0$, ces six équations représentent le même plan.

Lorsque l'invariant I, donné sous la forme (7), s'annule, les formes en ω proportionnelles à x_1, x_2, x_3, x_4 ont une racine commune ω'. Celle-ci est, au signe près, le rapport constant entre les mineurs d'éléments correspondants de deux colonnes adjacentes de ce déterminant à quatre lignes; son carré ω'^2 est le rapport entre les mineurs relatifs aux éléments de la première et de la troisième ou de la seconde et de la quatrième colonne; son cube ω'^3 est, au signe près, le rapport entre les mineurs relatifs aux éléments de la première et de la dernière colonne.

On peut simplifier l'expression de cette racine ω'. En appelant M_1, M_2, M_3, M_4 et M'_1, M'_2, M'_3, M'_4 les mineurs du déterminant (7) relatifs aux éléments des seconde et troisième colonnes, on a

$$-\omega' = \frac{M_1}{M'_1} = \frac{M_2}{M'_2} = \cdots,$$

d'où, quelles que soient les quatre quantités non toutes nulles x_1, x_2, x_3, x_4 :

$$-\omega' = \frac{\Sigma M_i x_i}{\Sigma M'_i x_i} = \frac{\left| (aa'a'')_i \quad x_i \quad (bb'a'')_i + (ba'b'')_i + (ab'b'')_i \quad (bb'b'')_i \right|}{\left| (aa'a'')_i \quad (ba'a'')_i + (ab'a'')_i + (aa'b'')_i \quad x_i \quad (bb'b'')_i \right|}.$$

Digitized by Google

Cette expression se transforme, de plusieurs manières, par la méthode de multiplication déjà indiquée. Voici deux des expressions auxquelles on arrive :

$$-\omega' = \frac{|(aa'a''b) \quad b_x \quad (abb'b'')|}{|(aa'a''b) \quad a_x \quad (abb'b'')|} = \frac{|a_x \quad (aa'b''b) - (a''abb') \quad (abb'b'')|}{|(aa'a''b) \quad a_x \quad (abb'b'')|}.$$

Comme les quantités x_1, x_2, x_3, x_4 sont quelconques, on peut, par exemple, en prendre trois nulles et une égale à l'unité; ou bien disposer des quatre de façon que, dans la dernière expression, les éléments a_x, a'_x, a''_x soient égaux à l'unité.

Connaissant ω', on peut diviser, par $\omega - \omega'$, les quatre formes en ω et obtenir les équations paramétriques de la conique faisant partie de la cubique gauche dégénérée. En y faisant alors $\omega = \omega'$, ou, ce qui revient au même, en faisant $\omega = \omega'$ dans les dérivées des quatre formes en ω, on obtient les coordonnées du point double de la cubique dégénérée.

On peut arriver à l'invariant par une autre voie. Une bisécante de la cubique donnée est représentée par le système

$$(11) \qquad \begin{cases} \lambda a_x + \mu a'_x + \nu a''_x = 0, \\ \lambda b_x + \mu b'_x + \nu b''_x = 0, \end{cases}$$

et coupe la courbe en deux points; le paramètre ω de l'un ou l'autre de ces points satisfait aux relations

$$(12) \qquad \begin{cases} a_x - \omega b_x = 0, \\ a'_x - \omega b'_x = 0, \\ a''_x - \omega b''_x = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Une des équations (12), la dernière par exemple, peut être passée sous silence, car elle est une conséquence des deux autres et du système (11). Entre les quatre égalités conservées, éliminons les x :

$$(13)\quad \left| \begin{matrix} \lambda a_i + \mu a'_i + \nu a''_i & \lambda b_i + \mu b'_i + \nu b''_i & a_i - \omega b_i & a'_i - \omega b'_i \end{matrix} \right| = 0.$$

Cette équation du second degré en ω est indéterminée quand ses coefficients sont nuls. Pour cela, on doit avoir d'abord

$$\left| \begin{matrix} \lambda a_i + \mu a'_i + \nu a''_i & \lambda b_i + \mu b'_i + \nu b''_i & a_i & a'_i \end{matrix} \right| = 0,$$

ou, en simplifiant et divisant par ν supposé non nul (si ν était nul, on prendrait deux autres égalités du système (12)),

$$(14)\qquad \lambda(aa'a''b) + \mu(aa'a''b') + \nu(aa'a''b'') = 0;$$

ensuite, en considérant le terme en ω^2 de l'équation (13), on a pareillement

$$(15)\qquad \lambda(abb'b'') + \mu(a'bb'b'') + \nu(a''bb'b'') = 0;$$

et enfin, en considérant le terme en ω :

$$\left| \begin{matrix} \lambda a_i + \mu a'_i + \nu a''_i & \lambda b_i + \mu b'_i + \nu b''_i & a_i & b'_i \end{matrix} \right| + \left| \begin{matrix} \lambda a_i + \mu a'_i + \nu a''_i & \lambda b_i + \mu b'_i + \nu b''_i & a'_i & b_i \end{matrix} \right| = 0,$$

d'où, en simplifiant et divisant par ν :

$$(16)\quad \lambda[(aa'b''b) - (a''abb')] + \mu[(a'a''bb') - (aa'b'b'')] + \nu[(a''ab'b'') - (a'a''b''b)] = 0.$$

Digitized by Google

En éliminant λ, μ, ν entre les relations (14), (15), (16), on retrouve l'égalité (8) et, par suite, l'invariant I.

Quand cet invariant est nul, l'équation (13) est satisfaite pour toutes les valeurs de ω, donc pour tous les points de la conique appartenant à la cubique dégénérée. Les équations (11) sont alors identiques et représentent, l'une et l'autre, le plan de la conique; si l'on y introduit les valeurs de λ, μ, ν tirées des équations (14), (15), (16) ou de deux d'entre elles, puisqu'elles sont alors toutes trois compatibles, on retrouve, comme plus haut, les six formes de l'équation du plan de la conique.

En dirigeant autrement les calculs, on arrive, d'une autre manière encore, à l'invariant I et l'on trouve le point double et la droite de la cubique dégénérée.

Les équations (12) représentent trois plans passant chacun par une bisécante de la cubique et se coupant en un point de la courbe. Si ces plans ont une droite commune, celle-ci appartient tout entière à la cubique, laquelle doit dégénérer. Or les équations (12) représentent trois plans passant par une même droite quand on a

$$(17)\quad \| a_i - \omega b, \quad a'_i - \omega b'_i \quad a''_i - \omega b''_i \| = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$

Il faut éliminer ω de cette matrice. Si l'on fait suivre le tableau d'une colonne d'éléments b'_i, on obtient, après simplification, l'équation quadratique

$$(18)\quad (aa'a''b'') - \omega[(ba'a''b'') + (ab'a''b'')] + \omega^2(bb'a''b'') = 0.$$

On obtient, d'une manière analogue :

$$(19)\quad (aa'a''b') - \omega[(aa'b''b') + (ba'a''b')] + \omega^2(ba'b''b') = 0,$$

$$(20)\quad (aa'a''b) - \omega[(ab'a''b) + (aa'b''b)] + \omega^2(ab'b''b) = 0.$$

Digitized by Google

Si les conditions (17) sont compatibles en ω, les équations (18), (19), (20) ont une racine commune ω', ce qui exige que le déterminant de leurs coefficients soit nul, et l'on retrouve l'invariant I dans la forme (8) :

$$I \equiv | \ (aa'a''b) \quad (aa'b''b) - (a''abb') \quad (abb'b'') \ |.$$

Lorsque cet invariant est nul, la racine ω' commune aux équations (18), (19), (20) est égale, au signe près, au rapport constant des mineurs de I relatifs aux éléments de deux colonnes adjacentes. En appelant N_1, N_2, N_3 et N'_1, N'_2, N'_3 ces mineurs relatifs aux éléments des deux premières colonnes, on a

$$-\omega' = \frac{N_1}{N'_1} = \cdots = \frac{N_1 + N_2 + N_3}{N'_1 + N'_2 + N'_3} = \frac{| \ 1 \quad (aa'b''b) - (a''abb') \quad (abb'b'') \ |}{| \ (aa'a''b) \quad 1 \quad (abb'b'') \ |}.$$

C'est une formule que nous avons déjà trouvée. Dès lors, deux des équations

$$a_x - \omega' b_x = 0, \quad a'_x - \omega' b'_x = 0, \quad a''_x - \omega' b''_x = 0$$

donnent la droite de la cubique dégénérée. Comme on connaît aussi le plan de sa conique, on a le point double de la courbe.

Nous pouvons regarder comme épuisée, ou à peu près, la question de l'invariant de la cubique gauche. Mais nous devons chercher quelques autres formes covariantes ou contrevariantes de cette courbe.

D'abord, il est facile d'écrire les équations d'une bisécante issue d'un point extérieur y. En effet, considérons les équations (11) qui représentent une bisécante ;

Digitized by Google

exprimons qu'elles sont satisfaites par le point y, et éliminons λ, μ, ν, entre les quatre relations; nous obtenons le résultat cherché :

$$(21) \qquad \| \; a_y \quad a_z \quad b_y \quad b_z \; \| = 0.$$

On peut aussi trouver l'équation du cône qui projette la cubique d'un point extérieur y : il suffit de remplacer x_i par $y_i + kx_i$ dans les équations de la courbe et d'éliminer k de la matrice, ou, ce qui revient au même, d'éliminer k et ω de l'égalité

$$a_y + ka_z - \omega b_y - k\omega b_z = 0$$

et des deux relations analogues ; on trouve

$$(22) \qquad \begin{vmatrix} a_y & a_z & b_y & b_z & & \\ a'_y & a'_z & b'_y & b'_z & & \\ a''_y & a''_z & b''_y & b''_z & & \\ & & a_y & a_z & b_y & b_z \\ & & a'_y & a'_z & b'_y & b'_z \\ & & a''_y & a''_z & b''_y & b''_z \end{vmatrix} = 0.$$

Il est visible que la droite représentée par les équations (21) est une arête double du cône (22).

Un plan $u_x = 0$ coupe la cubique en trois points dont les paramètres satisfont à l'équation

$$(23) \qquad (uau'a'') - \omega[(uba'a'') + (uab'a'') + (uaa'b'')] \\ + \omega^2[(ubb'a'') + (uba'b'') + (uab'b'')] - \omega^3(ubb'b'') = 0.$$

Digitized by Google

Comme nous l'avons dit dans notre *Étude de quelques surfaces algébriques* et dans un mémoire imprimé dans ce même *Bulletin* de l'Académie royale de Belgique, la condition pour que cette équation ait une racine double, ou pour que le plan u soit tangent, s'obtient en égalant à zéro le discriminant de l'équation (23) en ω. Ce discriminant est donc le premier membre de l'équation tangentielle unique de la courbe et c'est un contrevariant. Le voici :

$$(24)\quad 4\begin{vmatrix} 3(ubb'b'') & (ubb'a'')+(uba'b'')+(uab'b'') \\ (ubb'a'')+(uba'b'')+(uab'b'') & (uba'a'')+(uab'a'')+(uaa'b'') \end{vmatrix}$$

$$\times\begin{vmatrix} (ubb'a'')+(uba'b'')+(uab'b'') & (uba'a'')+(uab'a'')+(uaa'b'') \\ (uba'a'')+(uab'a'')+(uaa'b'') & 3(uaa'a'') \end{vmatrix}$$

$$-\begin{vmatrix} 3(ubb'b'') & (uba'a'')+(uab'a'')+(uaa'b'' \\ (ubb'a'')+(uba'b'')+(uab'b'') & 3(uaa'a'') \end{vmatrix}^2.$$

Pour que l'équation (23) ait trois racines égales en ω, il faut que l'on ait :

$$(25)\quad \begin{Vmatrix} 3(ubb'b'') & (ubb'a'')+(uba'b'')+(uab'b'') & (uba'a'')+(uab'a'')+(uaa'b'') \\ (ubb'a'')+(uba'b'')+(uab'b'') & (uba'a'')+(uab'a'')+(uaa'b'') & 3(uaa'a'') \end{Vmatrix} = 0.$$

Telles sont les équations tangentielles de la développable osculatrice à la cubique gauche ; ce sont aussi les conditions pour que le plan u soit osculateur.

Nous avons donné, dans notre *Étude de quelques sur-*

Digitized by Google

faces algébriques, l'équation ponctuelle unique de cette développable :

$$(26)\quad \left\{\begin{array}{l} (a'_z b''_z - b'_z a''_z)[(aa'b''b) - (a''abb')] \\ + (a''_z b_z - b''_z a_z)[(a'a''bb') - (aa'b'b'')] \\ + (a_z b'_z - b_z a'_z)[(a''ab'b'') - (a'a''b''b)] \end{array}\right\}^2$$

$$- 4 \left\{\begin{array}{l} (a'_z b''_z - b'_z a''_z)(aa'a''b) \\ + (a''_z b_z - b''_z a_z)(aa'a''b') \\ + (a_z b'_z - b_z a'_z)(aa'a''b'') \end{array}\right\} \times \left\{\begin{array}{l} (a'_z b''_z - b'_z a''_z)(abb'b'') \\ + (a''_z b_z - b''_z a_z)(a'bb'b'') \\ + (a_z b'_z - b_z a'_z)(a''bb'b'') \end{array}\right\} = 0.$$

Il nous reste à exposer un point assez important que nous n'avions pas encore pu établir, savoir le théorème de Chasles et la représentation du système focal défini par la cubique gauche, sous sa forme la plus générale.

Nous avons donné les équations paramétriques (6) de la courbe; nous avons montré qu'un plan u la coupe en trois points dont les paramètres satisfont à l'équation (23). Si ce plan est osculateur, les trois racines de l'équation (23) sont égales, ce qui s'exprime par les relations (25). Mais alors la racine triple ω' de l'équation (23) n'est autre que le rapport constant entre les éléments correspondants de la seconde et de la première ligne de la matrice (25), et l'on a

$$\omega' = \frac{(ubb'a'') + (uba'b'') + (uab'b'')}{3(ubb'b'')}, \quad \omega'^2 = \frac{(uba'a'') + (uab'a'') + (uaa'b'')}{3(ubb'b'')},$$

$$\omega'^3 = \frac{(uaa'a'')}{(ubb'b'')}.$$

Si l'on remplace ω par ω' dans les équations paramé-

Digitized by Google

triques (6) de la cubique, on trouve les relations suivantes entre un point x de la courbe et le plan osculateur u en ce point :

$$(27)\quad \rho x_i = 3(ubb'b'')(aa'a'')_i - [(ubb'a'') + (uba'b'') - (uab'b'')]$$
$$[(ba'a'')_i + (ab'a'')_i + (aa'b'')_i] + [(uba'a'') + (uab'a'') + (uaa'b'')]$$
$$[(bb'a'')_i + (ba'b'')_i + (ab'b'')_i] - 3(uaa'a'')(bb'b'')_i.$$

Quels que soient x et u, ces relations définissent une transformation pour laquelle on a toujours $u_x = 0$, comme on le vérifie immédiatement. C'est donc une correspondance entre un plan u et un *pôle* x toujours situé dans ce plan.

Si, par l'intermédiaire de cette correspondance, le point y est le pôle d'un plan v et si le point x est dans ce plan v, on a

$$\Sigma v_i x_i = 0$$

et, en remplaçant les x_i par les expressions proportionnelles (27), on a une relation, symétrique au signe près, entre u et v, laquelle exprime donc que y à son tour est dans le plan polaire de x.

Ainsi, si u est un plan osculateur, les relations (27) donnent le point d'osculation x. Sinon, le plan u coupe la courbe en trois points y; les plans polaires de ces points y, c'est-à-dire les plans osculateurs en ces points, passent par x (théorème de Chasles). Les équations (27) représentent le système focal défini par la cubique gauche.

Digitized by Google

La relation entre u et v dont il vient d'être parlé :

$$(28)\qquad 3(ubb'b'')(vaa'a'') - 3(vbb'b'')(uaa'a'')$$
$$-[(ubb'a'') + (uba'b'') + (uab'b'')][(vba'a'') + (vab'a'') + (vaa'b'')]$$
$$+[(uba'a'') + (uab'a'') + (uaa'b'')][(vbb'a'') + (vba'b'') + (vab'b'')] = 0$$

représente, en coordonnées de droites, $u_i\, v_j - u_j\, v_i$, le complexe linéaire défini par la cubique gauche.

Nous avons vu que les équations, en coordonnées courantes X_i, d'une bisécante issue d'un point x sont

$$\| a_x \quad b_x \quad a_x \quad b_x \| = 0.$$

Il suffit d'y remplacer les x par les quantités proportionnelles (27) pour avoir les équations de la bisécante issue du pôle d'un plan donné u; on sait que cette bisécante joint le couple de points du Hessien des trois points de rencontre de la cubique avec le plan u. Voici le résultat de substitution : nous changeons les lignes en colonnes dans la matrice et n'écrivons qu'une colonne.

$$\left\| \begin{matrix} -3(uaa'a'')(abb'b'') + [(uba'a'') + (uab'a'') + (uaa'b'')][(abb'a'') \\ + (aba'b'')] - [(ubb'a'') + (uba'b'') + (uab'b'')](aba'a'') \\ 3(ubb'b'')(baa'a'') - [(ubb'a'') + (uba'b'') + (uab'b'')][(bab'a'') \\ + (baa'b'')] + [(uba'a'') + (uab'a'') + (uaa'b'')](bab'b'') \\ a_x \\ b_x \end{matrix} \right\| = 0.$$

Digitized by Google

Quelques-unes des formes invariantes que nous venons de trouver seront utiles dans l'étude de certains systèmes de cubiques gauches, comme nous espérons le montrer dans un prochain travail.

Gand, le 27 novembre 1906.

—

Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux ; par Oct. Dony-Hénault et Mlle J. Van Duuren.

L'origine chimique de l'énergie vitale est, depuis Lavoisier, nettement fixée; mais il n'en est pas de même du mode suivant lequel cette énergie est libérée dans l'organisme.

Le rôle des réactions autres que l'oxydation, l'importance des phénomènes anaérobiques par exemple, ne sont pas mis en doute lorsque l'on affirme la prépondérance des oxydations dans l'ensemble du métabolisme organique : c'est principalement par les oxydations que l'animal se procure l'énergie nécessaire au maintien de toutes les réactions qui s'accomplissent en lui : c'est en oxydant les albuminoïdes, les sucres et les graisses qu'il transforme ces substances en produits de plus en plus simples, dérivés ammoniacaux, acide carbonique et eau.

On a dénommé *substances autoxydables* les corps simples ou composés, de nature minérale ou de nature organique, qui, soumis à l'action de l'oxygène de l'air, l'absorbent et sont, à la température ordinaire, détruits avec une rapidité variable.

Digitized by Google

Les matériaux que brûle dans l'organisme l'oxygène emprunté à l'atmosphère sont considérés comme n'étant pas autoxydables, pour la raison que, placés en dehors de l'organisme, ils sont capables, à la température ordinaire, de résister efficacement à l'action de l'oxygène de l'air.

Il faut donc reconnaître que dans les réactions du métabolisme organique, quelque chose intervient qui les différencie d'une simple combustion : l'indifférence chimique des aliments est vaincue, leur oxydation s'accomplit avec une rapidité d'autant plus remarquable que la température à laquelle elle s'accomplit n'est pas élevée; aussi, nombre de chercheurs se sont-ils préoccupés de déterminer les circonstances en vertu desquelles ces corps sont, en quelque sorte, convertis à un mode d'oxydation rapide; ils se sont demandé pourquoi les facultés comburantes de l'oxygène sont, dans les réactions organiques, fortifiées ou exaltées.

Plusieurs concepts explicatifs ont été proposés; nous en rappellerons quelques-uns ici, en négligeant à dessein ceux dont le caractère hypothétique est tel qu'on ne peut les faire figurer parmi les données directes de l'expérience : tels le *biogène* de Verworn et l'*albumine vivante* de Pflüger.

Dans ces dernières années, l'étude des oxydations dites *spontanées* de diverses substances a été poursuivie notamment par Traube, par Van t' Hoff, par Bach et Engler, et par d'autres auteurs, dans une voie qui avait été ouverte dès 1846 par le chimiste Schönbein; on a pénétré de plus en plus profondément les procédés par lesquels l'oxygène exerce son action destructive dans les combustions lentes; un phénomène auquel on a donné le nom d'*activation de l'oxygène* a été notamment bien

Digitized by Google

étudié dans un grand nombre de cas, et nous devons indiquer brièvement en quoi il consiste, en renvoyant le lecteur désireux de trouver un exposé complet de cette question à la monographie de Bodländer (1), intitulée *Ueber langsame Verbrennung*, et à l'ouvrage plus complet et plus récent d'Engler et Weissberg : *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation* (2).

L'action de l'oxygène atmosphérique sur une substance quelconque ne donne pas naissance à un produit unique d'oxydation aussi stable que possible, mais encore à un autre produit, instable, ayant une teneur élevée en oxygène et possédant un pouvoir oxydant supérieur à celui de l'oxygène atmosphérique. Par l'intervention de ce corps intermédiaire, l'oxydation se trouve accélérée.

Ainsi l'hydrogène en se combinant à l'oxygène ne donne pas naissance seulement à de l'eau, mais en même temps et toujours à une quantité relativement minime d'eau oxygénée; le phosphore en s'oxydant à l'air fournit, à côté de l'anhydride phosphorique, de l'ozone; l'aldéhyde benzoïque forme non seulement de l'acide benzoïque, mais aussi un peroxyde d'anhydride benzoïque. Rien ne serait plus facile que de multiplier les exemples de ces formations conjuguées.

Aussi arrive-t-il fréquemment qu'un corps B, inoxydable par l'oxygène seul à une température donnée, devient oxydable à cette température en présence d'un autre corps A, autoxydable; le corps B subit en ce cas l'action de produits fortement oxydants formés intermé-

---

(1) Bodländer, *Ueber langsame Verbrennung*. Sammlung Chemischer Vorträge. Chez Enke, Stuttgart 1899.

(2) Chez Wieweg und Sohn. Brunswick, 1904.

Digitized by Google

diairement par le corps A et l'oxygène. Il y a, comme on le dit, oxydation *secondaire* de B consécutive à l'oxydation *primaire* de A, et il est donc légitime de parler en ce cas d'une activation (*Activierung*) de l'oxygène par le corps autoxydable ; on a aussi désigné du non d'*accepteur* le corps B subissant l'oxydation secondaire.

Un exemple typique et familier de ce processus est celui de la térébenthine provoquant l'oxydation, par l'oxygène de l'air, de l'acide arsénieux, de l'iodure de potassium, de la teinture de gaïac, de l'indigo, etc., oxydation qui, dans les mêmes conditions, n'aurait pas lieu en l'absence de la térébenthine.

Dans ces phénomènes qui sont très répandus, une sorte d'*induction chimique* transporte l'action oxydante d'un corps à un autre. Schilow (1), à la suite de Jorissen, a décrit sous le nom de *phénomènes chimiques couplés* une série de réactions oxydantes dans lesquelles un corps B ne peut subir l'action destructive que concurremment à un autre corps A.

Ces descriptions démontrent que la résistance d'un composé chimique vis-à-vis de l'oxygène est essentiellement variable non seulement d'après la température, mais aussi d'après la présence ou l'absence d'un corps qui sert ici d'intermédiaire obligé dans la réaction. La résistance chimique d'un corps quelconque à l'oxygène

---

(1) Schilow, *Ueber gekoppelte chemische Vorgänge* (Zeitschr. für physikalische Chemie, Bd XLII, p. 641, 1903) et Luther und Schilow, *Zeitschr. für physik. Chemie,* Bd XLVI, p. 777. Exemple du phénomène couplé : $HBrO^3$ oxyde spontanément SO^2, mais pas As^2O^3 ; or As^2O^3 est oxydé par $HBrO^3$ quand il est placé en présence de SO^2 en voie d'oxydation.

Digitized by Google

devient ainsi une fonction de lieu et de voisinage chimiques.

On comprend, sans y insister davantage, toute l'importance de cette donnée; si le voisinage de certains corps exerce sur les possibilités de l'oxydation et sur la rapidité de celle-ci une telle influence même lorsqu'il s'agit de produits minéraux, n'est-il pas à prévoir qu'en chimie organique, où la composition de milieu est infiniment variée, ces actions exerceront un rôle plus important encore?

On ne saurait donc assez se préoccuper de cette question si l'on veut résoudre le problème de l'oxydation dans les tissus animaux. D'anciennes hypothèses faites sur ce sujet ont été délaissées, par exemple celles de Schönbein, de Clausius, de Richarz, qui, toutes, reposaient sur des conceptions spéciales de la structure moléculaire de l'oxygène; les interprétations proposées par Hoppe-Seyler (1879) aussi bien que celles de Van t' Hoff (1895), basées sur les mesures de vitesse réactionnelle et sur les théories modernes de la dissociation, paraissent insuffisantes, et il faut s'en rapporter au copieux mémoire de Moritz Traube (1878) pour trouver une première explication rationnelle de l'activation de l'oxygène.

Ainsi, lorsqu'un métal comme le zinc s'oxyde au contact de l'eau et de l'oxygène, il se forme d'abord du peroxyde d'hydrogène lequel réagit de nouveau avec rapidité sur l'excès de métal en présence. Le double phénomène se représentera donc par les équations

$$Zn + \begin{matrix} OH\,H \\ OH\,H \end{matrix} + O^2 = Zn < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H^2O^2$$

$$Zn + H^2O^2 \qquad = Zn(OH)^2.$$

Il suffit de substituer au zinc dans ces formules un

Digitized by Google

corps autoxydable quelconque pour obtenir le schéma général de l'autoxydation dû à Traube (1) et de remplacer au besoin dans la deuxième équation le zinc par un autre corps B, *accepteur* susceptible de subir une oxydation secondaire. Traube parvint à montrer que l'hydrogène lui-même lorsqu'il brûle dans l'oxygène forme du peroxyde d'hydrogène avant de former de l'eau, et qu'on peut déceler la production d'H^2O^2 dans la flamme.

Ainsi, suivant Traube, et c'est là le point caractéristique de sa conception, l'oxygène atmosphérique est capable d'entrer dans un composé oxydant sans se dissocier au préalable en atomes libres; c'est la molécule d'oxygène et non l'atome qui passe dans le peroxyde d'hydrogène formé; aussi Traube appelle-t il un oxyde formé de cette manière un *holoxyde* (ou *moloxyde* d'Engler).

Le schéma de Traube nécessitait pourtant quelques corrections : Le pouvoir oxydant de H^2O^2, bien que notable, est, en effet, insuffisant par exemple pour mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium, pour oxyder l'indigo ou isatine, ou pour colorer le gaïac en bleu sinon en présence de certains catalyseurs. Et pourtant Schönbein avait déjà reconnu l'apparition, au cours de certaines autoxydations, de corps plus oxydants, capables de provoquer par eux-mêmes et sans le secours de catalyseurs les mêmes réactions. Cette anomalie apparente est à présent expliquée, car de nombreux auteurs ont reconnu la formation au cours de maintes oxydations, de super-

---

(1) TRAUBE, *Die chemische Theorie der Fermentwirkungen und der Chemismus der Respiration*, 1878. (GESAMMELTE ABHANDLUNGEN, p. 384. Berlin, 1899.)

Digitized by Google

oxydes dans lesquels certains radicaux variés remplacent l'hydrogène de l'eau oxygénée ; les aldéhydes figurent au premier rang des substances capables de former ces peroxydes, *holoxydes*, substitués, mais elles partagent cette propriété avec des corps de fonction chimique variée. Bach, Engler, Jorissen, Manchot et d'autres auteurs ont le mieux étudié la formation de ces peroxydes, et leurs travaux ont en somme abouti à la confirmation de l'idée essentielle de Traube : dans toute autoxydation, de l'oxygène moléculaire est fixé pour former un peroxyde ayant une capacité oxydante notable, soit qu'il se forme directement par addition de l'oxygène au corps autoxydable (ex. : térébenthine, aldéhydes, etc.) : c'est l'autoxydation directe d'Engler ; soit qu'il se forme, au contraire, aux dépens de l'hydrogène libéré de quelque manière ; le peroxyde formé est alors celui d'hydrogène ; c'est l'autoxydation indirecte du même auteur (ex. le zinc).

Ces données suffisent à montrer que la résistance chimique des combinaisons carbonées à l'oxygène n'est notable qu'en apparence et qu'il en est un très grand nombre qui sont décomposables par l'oxygène à la température ordinaire, grâce à la formation de produits intermédiaires d'oxydation capables d'agir plus énergiquement que l'oxygène initial.

Nos aliments n'appartiennent pourtant pas, nous l'avons déjà dit, au groupe de substances s'oxydant facilement à basse température, à part peut-être certains sucres qui, en solution alcaline, sont susceptibles de subir l'action comburante de l'atmosphère. On peut admettre, par conséquent, avec beaucoup de vraisemblance, qu'à l'intérieur de l'organisme comme à l'extérieur, la formation des peroxydes de Traube peut jouer un rôle impor-

Digitized by Google

tant dans l'entretien ou dans la propagation des combustions vitales; l'autoxydation permet, en effet, de concevoir un enchaînement de réactions par lequel la stabilité d'un composé est affectée par degré ; l'alcool, par exemple, que l'oxygène seul n'attaque pas, peut se transformer sous l'influence d'un peroxyde en aldéhyde avide d'oxygène; cette dernière substance engendre un autre peroxyde capable d'entraîner de nouveaux matériaux stables dans le cycle de l'oxydation, tandis qu'elle-même évolue par passage à l'état d'un acide vers le stade final d'oxydation : c'est une sorte de cascade.

Cependant, une différence quantitative paraît exister entre les phénomènes d'autoxydation s'accomplissant en dehors de l'organisme et ceux qui se passent à l'intérieur des tissus. Tandis que les premiers se réalisent avec une vitesse modérée et telle qu'il est possible dans beaucoup de cas d'isoler expérimentalement les produits des divers stades d'oxydation, nos tissus sont, au contraire, le siège d'une combustion très rapide dont les produits intermédiaires d'oxydation demeurent insaisissables. Sans repousser, par conséquent, l'existence d'analogies essentielles entre les processus d'oxydation purement chimiques et les processus organiques, il était indispensable de rechercher la raison de leur célérité différente, et les physiologistes devaient logiquement faire appel, à ce point de vue, aux notions de catalyse depuis longtemps en usage parmi les chimistes.

Berzelius (1), parmi les chimistes, et plus tard Ludwig, parmi les physiologistes, furent les premiers à entrevoir la portée biologique de la chimie catalytique.

---

(1) Voir à cet égard une lettre du grand Berzelius à Doebereiner publiée récemment par la *Chemiker Zeitung*, 1907 (janvier).

Digitized by Google

Les chimistes ont, en effet, reconnu de bonne heure que certaïnes substances minérales sont capables de modifier la vitesse réactionnelle dans des conditions particulièrement remarquables.

Tantôt c'est la décomposition d'un corps en ses constituants, tantôt c'est l'association de deux corps qui se trouve facilitée par la présence d'un troisième avec lequel ils ne paraissent pourtant pas réagir, et la même substance peut aussi bien seconder la réalisation d'une synthèse que celle d'une désagrégation. Ainsi le platine décompose d'une part l'eau oxygénée et, d'autre part, favorise la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Toutefois, on doit réserver le nom de *catalyseurs* ou de substances catalysantes, aux corps qui, même en quantité minime, restent capables d'influencer l'allure d'une réaction où entrent en jeu des quantités notables de substances. Aussi la définition d'Ostwald : « La catalyse est l'accélération (éventuellement négative) d'un phénomène chimique de marche lente par la présence d'une substance étrangère », est certainement trop extensive.

Le critérium principal de la catalyse réside bien dans le désaccord stoechiométrique entre la quantité des substances influencées et la quantité du catalyseur, que ce dernier accélère ou qu'il retarde (comme c'est fréquemment le cas), la marche d'une réaction.

Empruntons à cet égard quelques exemples au clair et substantiel mémoire de M. Bredig : *Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Ferment Wirkung* (1).

---

(1) Dans *Ergebnisse der Physiologie* publiés par Asher et Spiro, t. I.

Digitized by Google

Une quantité égale à 1.10^{-4} à 3.10^{-5} mgr. de platine colloïdal agit encore efficacement sur la décomposition d'une quantité d'eau oxygénée plusieurs millions de fois plus grande; 5.10^{-6} mgr. d'acide chromique doublent la vitesse d'oxydation de cent fois autant d'acide bromique; 2.10^{-8} mgr. d'ions hydroxyliques sous forme d'alcali répartis dans un centimètre cube agissent encore nettement sur la multirotation d'une solution de glucose à 5 %; 14.10^{-7} mgr. de mannite diminuent de moitié la vitesse d'oxydation de huit cents fois autant de Na^2SO^3 (catalyseur négatif). Il y a donc une disproportion flagrante entre la masse minuscule du catalyseur et l'effet ressenti par la masse beaucoup plus notable des réactifs (1).

Aussi l'esprit ne peut-il s'empêcher de rapprocher de ces catalyseurs minéraux, les enzymes ou ferments organiques dont l'activité partage ce caractère fondamental. Une partie d'invertase intervertit 200,000 fois son poids de saccharose, une partie de lab agit sur 400,000 parties de caséine, une partie de pepsine sur 360,000 parties d'albumine, selon Behring, une toxine sur des millions de fois son poids de matière organisée. La belle découverte faite par M. Bredig, du platine colloïdal, catalyseur d'origine minérale possédant à un degré frappant de similitude toutes les propriétés essentielles d'une enzyme, a puissamment contribué à faire prévaloir la croyance à l'identité fondamentale de catalyseurs et des ferments organiques, et quelques anomalies peu importantes relevées par certains auteurs n'ont pas suffi à ébranler cette croyance.

---

(1) L'étude de Bredig, citée plus haut, fournit un grand nombre de données quantitatives analogues.

Digitized by Google

Tout en évitant de nous attarder à cette discussion, nous croyons ne pouvoir nous dispenser de nous arrêter quelque peu aux données explicatives de la catalyse qui ont été proposées. L'hypothèse d'une réaction intermédiaire à laquelle prendrait part le catalyseur et qui affecterait incessamment de nouvelles quantités de réactif, quoique séduisante, est, comme le fait remarquer Bredig, restée dans presque tous les cas purement gratuite et non démontrée; car si la vitesse d'une réaction unique doit grandir par le fait de sa décomposition en deux réactions successives, il faut pouvoir démontrer que la vitesse de celles-ci prises isolément est très grande, et cela n'a guère été tenté que par un seul chimiste pour un cas spécial (1).

D'autre part, l'état colloïdal et les caractères spéciaux qu'il présente ont poussé certains savants à considérer l'activité des enzymes comme résultant de conditions purement physiques : les surfaces des particules suspendues dans un milieu colloïdal seraient le siège d'actions capillaires et de variations de tension superficielle spéciales.

On se trouve, suivant eux, « au seuil d'une dynamique capillaire nouvelle » que les travaux déjà nombreux des Quincke, des Van Bemmelen et d'autres auteurs permettent d'entrevoir.

La découverte récente de l'ultra-microscopie pratique par Siedentopf et Zsigmondy, auxquels le professeur Spring (2) avait frayé la voie dans ses belles recherches

(1) Brode cité par Bredig, *loc. cit.*

(2) W. Spring, *Sur l'illumination de quelques verres.* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], 1900, p. 1014.)

Digitized by Google

sur l'illumination des verres à l'or, pourra dans une certaine mesure concourir à l'étude des réactions catalytiques envisagées à ce point de vue. Déjà Raehlmann et Römer ont pu assister *de visu* à la désintégration moléculaire de particules ultra-microscopiques de glycogène (*sous-microns* ou *sub-microns*) par la diastase et à la digestion de l'albumine par la pepsine (1).

Enfin, dès 1893, M. Ernest Solvay (2) avait, lui aussi, considéré la catalyse comme dépendant de conditions physiques : empruntant aux phénomènes de nature électrique une image directrice, il envisage dans les phénomènes catalytiques la manifestation d'une variation de résistance chimique due à l'organisation d'un circuit approprié, et il a créé pour désigner le phénomène le mot significatif « d'odogenèse ». Cette conception, que l'expérience classique de la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique en présence d'une trace de platine permet entre autres d'illustrer simplement, ne manque pas d'analogie avec des idées développées par M. Nernst dans son *Traité de chimie théorique*, en 1900 (3).

Quoi qu'il en soit, nous avons maintenant à examiner brièvement où l'application des notions de catalyse au problème biologique de l'oxydation a conduit la science jusqu'aujourd'hui.

Pour cela, il nous faut rechercher jusqu'à quel point se trouve établie actuellement l'existence dans les tissus

---

(1) Voir à cet égard Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloïde*. Iéna, 1905.

(2) E. Solvay, *Du rôle de l'électricité dans les phénomènes de la vie*. Bruxelles, Hayez, 1894, et *Oxydation, catalyse, odogenèse*. Congrès intern. des Physiologistes. Bruxelles, 1904.

(3) Nernst, *Theoretische Chemie*, 3e Aufl., 1900, p. 620.

Digitized by Google

vivants de *ferments oxydants*. En donnant à ce terme son sens le plus général, nous dirons avec Duclaux qu'un ferment oxydant est « un corps capable de porter l'oxygène de l'air sur un autre corps carboné et d'en tirer l'acide carbonique, c'est-à-dire de *présider à une combustion sans y prendre part lui-même*, de sorte que, théoriquement, la quantité de matière qu'il peut comburer est hors de proportion avec son poids et surtout avec ce qu'il contient d'oxygène. Un ferment oxydant ou une oxydase n'est pas, en effet, une substance qui, comme l'eau oxygénée ou l'acide chromique, cède à d'autres corps son oxygène propre et devient inerte quand elle est désoxydée. Elle est un agent de transport de l'oxygène, emprunté à une source quelconque, sur un corps qui devient le siège d'une oxydation définitive.

» Un sel de fer ou de manganèse qui se désoxyde au contact de la matière organique et qui se réoxyde au contact de l'air est une oxydase (1). »

C'est, semble-t-il, dans le domaine de la vie végétale que les recherches contemporaines relatives aux oxydases ont porté le plus de fruits. Vers 1820 déjà, l'on avait observé le pouvoir propre à certains organes végétaux de provoquer le bleuissement de la résine de gaïac dissoute dans l'alcool ; on avait noté aussi la disparition de ce pouvoir sous l'influence de la chaleur. Or ce changement de coloration est dû, comme l'on sait, à une oxydation que l'air ni la lumière seuls ne peuvent réaliser, de l'acide gaïaconique contenu dans cette résine. On crut d'abord (Planche) que la destruction d'activité par la chaleur était

---

(1) Duclaux, *Traité de microbiologie*, t. II, pp. 566-567.

Digitized by Google

due à la volatilité de la substance oxydante, mais on s'aperçut bientôt qu'elle était conforme à la labilité des diastases que la chaleur détruit aisément.

C'est grâce aux belles recherches de M. Gabriel Bertrand (1) que nos connaissances sur les oxydases végétales firent un progrès important. On lui doit en effet l'isolement et la préparation du premier ferment oxydant bien caractérisé. On sait qu'il fut extrait par M. G. Bertrand, en 1896, du latex d'un arbre à laque : *Rhus succedanea*, parent de l'arbre à laque japonaise : *Rhus vernicifera* (2).

M. G. Bertrand put extraire de ce latex : 1° le *laccol*, substance soluble dans l'alcool, etc., et rappelant par certains caractères les phénols polyatomiques; 2° la *laccase*, insoluble dans l'alcool et destructible par la chaleur. Le laccol est stable à l'air, mais une quantité minime de laccase suffit à provoquer l'oxydation du laccol qui brunit alors, puis noircit. Si l'on substitue au laccol, qui dégage des vapeurs irritantes, une autre substance telle que l'hydroquinone, l'activité de la laccase se manifeste encore par l'oxydation en quinone; cette formation de quinone est accompagnée d'une absorption d'oxygène. De même l'acide pyrogallique donne de la purpurogalline et de l'acide carbonique.

---

(1) G Bertrand, *Archives de physiologie*, 1896, p. 23.

(2) Hikkorokuro Joshida avait déjà, sans force probante toutefois, rapporté le noircissement et le durcissement du latex de l'arbre à laque japonaise à une diastase oxydante agissant au contact de l'air sur le suc végétal, et il avait appelé *acide urushique* la matière qui devint le laccol de Bertrand.

Toutes nos connaissances sur les oxydases ont été exposées récemment dans l'ouvrage du Dr Pierre Sée : *Des oxydases et des métaux ferments*. Paris, Doin, 1905.

Digitized by Google

Les résultats d'une expérience « donnent bien le sentiment du phénomène » (Duclaux) : 1 gramme de pyrogallol dissous dans 60 centimètres cubes d'eau est agité avec de l'air pendant vingt-quatre heures; il y a $0^{cc}5$ d'oxygène absorbé et $0^{cc},0$ CO^2 dégagé.

1 gramme de pyrogallol dissous dans 60 centimètres cubes d'eau est agité avec de l'air pendant six heures en présence de $2^{mgr}5$ de diastase oxydante; il y a 20 centimètres cubes d'oxygène absorbé et $16^{cc}4$ de CO^2 dégagé.

« Voilà, dit Duclaux, le premier exemple connu d'une transformation diastasique avec échanges gazeux analogue à un phénomène respiratoire. »

C'est à ce caractère fondamental de la laccase que nous voulons attacher le plus d'importance, à savoir : sa faculté de provoquer la combustion lente par l'oxygène de l'air de substances difficilement oxydables, et ce conformément au schéma général de la respiration. Nous laisserons à dessein de côté les autres propriétés de ce ferment, et notamment la relation aussi curieuse que frappante découverte par Bertrand entre la teneur en manganèse de la laccase et sa faculté oxydante. Mais ce qui a pour nous une grande importance, c'est la démonstration, faite par Bertrand, de l'existence d'une laccase dans beaucoup d'organes végétaux en voie de développement, et la découverte, qui a, du reste, été suivie de maintes autres plus ou moins identiques, d'une autre oxydase : la tyrosinase, diastase répandue chez certains champignons, dans les tubercules de dahlia ou de pommes de terre, dont elle peut provoquer le noircissement à l'air, en fixant l'oxygène de l'air sur la tyrosine qu'ils contiennent. Cette tyrosinase paraît capable de provoquer avec plus ou moins d'aisance l'action de l'oxygène sur tous les corps

Digitized by Google

ayant une fonction phénolique ou sur les amines aromatiques. Quant à l'émission de l'acide carbonique au cours de ces oxydations par la tyrosinase, elle ne paraît pas avoir été établie nettement.

Si l'on tient compte de tous les travaux signalant l'existence d'oxydases végétales dans de très nombreuses plantes, organes ou sucs de plantes, et des propriétés diversifiées de toutes ces diastases (1), on peut conclure que la vie végétale produit en grande quantité des oxydases variées capables de remplir des fonctions oxydantes vis-à-vis de substratums fort divers, mais on doit avouer que pour aucune d'elles, la capacité « respiratoire » n'a été établie avec la même certitude que pour la laccase de Bertrand; aussi cette dernière doit être considérée, selon nous, comme le type le mieux caractérisé de l'oxydase proprement dite.

Si l'on s'en tenait à cette convention, on chercherait en vain parmi les travaux contemporains la démonstration péremptoire de l'existence d'une semblable oxydase au sein des tissus animaux.

Avant de montrer l'exactitude de cette proposition et d'abandonner les oxydases végétales, nous ne pouvons nous empêcher de faire remarquer le disparate réel entre nos connaissances sur les diastases digestives et notre savoir sur les diastases oxydantes. Tandis que l'activité des diastases digestives est étudiée *in vitro* par rapport à leur *vrai substratum* : la pepsine ou la trypsine étant

---

(1) Oxydases végétales. Rappelons celle des vins *(œnoxydases)*, pommes et poires *(maloxydases)*, des embryons de céréales, *spermases*, etc. (Voir à cet égard : Sée, *loc. cit*) Pour la plupart des auteurs, la réaction du gaïac suffit à caractériser une oxydase.

Digitized by Google

mises en présence d'albumine, la ptyaline en présence d'amidon, la lipase en présence de graisses, etc., conformément à leur véritable office physiologique [de même la zymase de Büchner a été étudiée en présence de sucre fermentescible], l'activité des diastases oxydantes n'a pu être étudiée jusqu'ici au laboratoire que vis-à-vis de substratums *fictifs*.

Il en est ainsi pour la laccase ou la tyrosinase, oxydases typiques pourtant. Aussi trouve-t-on la tyrosinase répandue dans certains végétaux dont la tyrosine est absente, circonstance qui met bien en lumière la nature fictive de son substratum. La laccase elle-même n'a évidemment pas, dans la vie normale de l'arbre, à durcir le latex, le laquage constituant un phénomène accidentel étranger à la vie de l'arbre et qui s'accomplit, nous l'avons vu, en dehors de celui-ci. Que deviendrait l'arbre à laque si l'oxydase du latex y provoquait *in vivo* les phénomènes observés par M. G. Bertrand et son prédécesseur japonais, sur le laccol ou l'acide urushique (1)?

De même si, lorsqu'on les coupe ou les brise, une pomme de terre ou un champignon noircissent par suite de l'action combinée de l'air et de la tyrosinase, n'est-ce pas la preuve que les substances noircissantes sont au contraire maintenues dans le végétal normal à l'abri de l'oxygène? Or nous les étudions pour définir leur activité en présence d'oxygène et de substances absentes dans le végétal. Et c'est exclusivement des propriétés ainsi définies que l'on conclut au rôle de l'oxydase dans l'organisme; cette déduction n'est évidemment pas rigoureuse,

(1) La tyrosinase a été également découverte par Bertrand.

Digitized by Google

car le pouvoir oxydant d'une substance dépend de son voisinage chimique, et toute substance oxydante jouit à un certain degré de pouvoir réducteur; tout dépend de son vis-à-vis chimique. L'eau oxygénée en fournit un exemple précis : elle oxyde l'iodure, mais réduit le permanganate potassique.

Une autre circonstance vient encore limiter la certitude de nos déductions, à savoir le caractère diversifié des actions catalytiques provoquées par une substance unique donnée. Le platine, colloïdal ou non, en fournit un exemple typique : il peut provoquer des oxydations, des réductions et des synthèses, et favoriser aussi bien l'oxydation de l'alcool ou du sulfate ferreux par le permanganate, la décomposition de l'H^2O^2 ou celle des persulfates, ou la synthèse d'un éther [butyrate d'éthyle, par exemple, expérience de Neilson (1)], etc.

Aussi, quand M. Loew, constatant la destruction de l'H^2O^2 par la catalase des tissus, lui assigne le rôle d'y détruire les peroxydes qui pourraient y exercer une action toxique, son raisonnement présente un caractère vicieux. Car, outre que l'existence, même passagère, des peroxydes dans les tissus est loin d'être établie, conclure de la faculté décomposante de la catalase vis-à-vis de H^2O^2 à sa fonction destructrice des peroxydes dans l'organisme, n'est pas plus rigoureux que de conclure du pouvoir catalytique énergique du platine colloïdal de Bredig vis-à-vis de l'eau oxygénée, à l'absence de ses autres facultés catalytiques.

---

(1) Neilson, *American Journ. of Physiology*, vol. X. p. 191 (1903). Cité par Jacques Loeb dans *The Dynamics of living Matter*. Londres, Mac Millan, 1906.

Digitized by Google

Il subsiste donc dans toutes nos connaissances sur ce sujet une lacune très vaste qui sera peut-être un jour comblée, mais dont il est sans doute opportun de rappeler l'existence, quand des théories variées autant que fragiles s'élèvent sur un terrain si imparfaitement exploré par l'expérience (1).

C'est Schmiedeberg qui, le premier, a cherché le mécanisme d'oxydation dans les tissus animaux, et il a, peut-on dire, défini pour longtemps les bases de la technique expérimentale en usage pour ces recherches : nous verrons qu'elle est bien différente de celle qui a été appliquée à l'étude des oxydases végétales.

Il choisit pour servir de *test* de la faculté d'oxydation, deux substances qui satisfont à plusieurs conditions indispensables : l'aldéhyde salicylique et l'alcool benzylique; ces deux substances sont inaltérables à l'air, à la température du corps, elles ne se rencontrent pas parmi les produits normaux de l'activité vitale, pas plus, du reste, que leurs produits d'oxydation, les acides salicylique et benzoïque, de sorte qu'il est impossible de les confondre avec des éléments normaux; enfin, ces produits d'oxydation peuvent être dosés quantitativement.

---

(1) *N. B.* — Nous serions peinés de voir exagérer la portée critique des remarques ci-dessus. Nous ne méconnaissons aucunement l'intérêt de la belle découverte de G. Bertrand, mais nous avons voulu montrer que les conclusions trop séduisantes qu'en a tirées Duclaux manquent de certitude. Cette réserve s'imposait parce que, selon nous, l'idée de Duclaux a beaucoup contribué à renforcer le crédit exagéré accordé aux travaux sur les oxydases des tissus animaux.

Digitized by Google

Depuis les travaux de Schmiedeberg (1), ces substances judicieusement choisies par lui ont continué à servir de test — l'aldéhyde salicylique surtout — pour l'activité des oxydases animales. Schmiedeberg s'était contenté d'établir que dans le sang artérialisé l'aldéhyde salicylique ne s'oxyde pas, tandis qu'il en est autrement si le sang est mis en circulation dans un organe isolé; il concluait que le siège de l'oxydation vitale se trouve dans les tissus mêmes et non dans le sang circulant.

Jaquet (2) reprit ces expériences et confirma l'oxydation de l'aldéhyde salicylique dans un organe isolé (poumon) où circule du sang défibriné ou simplement du sérum chargé d'oxygène.

Salkowsky, Abelous et Biarnès observent de leur côté qu'en multipliant, au moyen de pulvérisations, le contact du sang avec l'air, on peut obtenir une oxydation, quoique faible, à l'aide de ce liquide seul. Il y a donc dans les tissus une substance soluble capable d'oxyder l'aldéhyde. Elle est précipitable par l'alcool et détruite par l'ébullition; Jaquet fut le premier à conclure que c'était une *oxydase*.

Salkowsky (3), dans ses recherches faites en collaboration avec Yamagiwa, définit l'ordre décroissant d'activité des organes au point de vue oxydant : la rate vient en premier rang, puis le foie, puis le rein, le pancréas et enfin le muscle.

---

(1) Schmiedeberg, *Archiv für experim. Pathologie u. Pharmacologie*, 1876, VI, 233, et 1881, XIV, 288.

(2) Jaquet, *Mémoires de la Société de biologie*, 1892, p. 55.

(3) Salkowsky, *Archiv du Bois Reymond*, 1890. — Salkowsky et Yamagiwa, *Archiv für anat. Pathol. u. Physiol.*, 1897.

Digitized by Google

Spitzer (1) prétend démontrer que l'oxydase engendrant l'acide salicylique (l'aldéhydase) est également capable d'oxyder le sucre de raisin, et Binz observe un peu plus tard la transformation de l'arsénite en arséniate par les sucs ou extraits d'organes.

La croyance à l'existence de l'aldéhydase en tant qu'oxydase proprement dite, fut encore renforcée par les recherches d'Abelous (2) et de ses collaborateurs. Ces recherches constituent une suite de mémoires parus entre les années 1894 et 1904. Les conclusions peuvent en être formulées comme suit : 1° Le sang jouit d'un pouvoir oxydant manifeste marqué surtout chez les animaux jeunes ; 2° Les tissus jouissent à un degré inégal de cette faculté, qui se localise surtout dans le poumon, le foie et la rate; 3° Le pouvoir oxydant de ces organes ne dépend pas de leur vitalité anatomique; 4° Une certaine température le favorise; il est maximum vers 60° et nul à 100°; 5° Pendant que se produit l'oxydation, il y a absorption d'oxygène et *dégagement d'acide carbonique*.

Il suffit de se reporter au mémoire de MM. Abelous et Biarnès intitulé : *Nouvelles expériences sur le mécanisme des oxydations organiques* (3) pour s'assurer que ces auteurs

---

(1) Spitzer, *Berl. klin. Wochenschrift*, 1894, n° 42, cite par Sée, *loc. cit.*

(2) Abelous et Biarnès. L'ensemble des travaux d'Abelous et Biarnès jusqu'à 1896 a été exposé par un assistant du professeur Abelous dans *Recherches expérimentales sur le mécanisme des oxydations dans l'organisme*, par le Dr Bardier. Toulouse, 1896. Les mémoires originaux ont paru dans les *Archives de physiologie*, dans les *Comptes rendus de la Société de biologie* et dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*.

(3) *Société de biologie*, 1896, p. 94.

Digitized by Google

attribuent à l'*aldéhydase* la faculté d'émettre de l'acide carbonique. L'aldéhydase à ce moment est assimilée par eux à la laccase, elle est aussi une diastase respiratoire proprement dite, car elle exhale de l'acide carbonique.

Plus tard, ces mêmes auteurs isolent une oxydase (insoluble dans l'eau et soluble dans les solutions salines), qu'ils dénomment à cause de cela *globuline oxydase*, capable d'oxyder l'hydroquinone, le pyrogallol en donnant de l'acide carbonique, mais incapable d'oxyder l'aldéhyde salicylique. Dès lors, l'aldéhydase doit être considérée comme différente de l'oxydase globuline, et sans doute le pouvoir d'absorber l'oxygène et d'émettre CO^2 ne lui appartient-il pas.

Les dernières expériences de M. Abelous démontrent finalement qu'il en est bien ainsi, car il observe avec Aloy (1) en 1903 que l'absence de l'oxygène favorise la production de l'acide salicylique par les extraits d'organes. Dès lors, toute parenté entre l'aldéhydase et une oxydase proprement dite, du type laccase, était décidément exclue.

A la suite de cette découverte, MM. Abelous et Aloy en viennent à regarder le ferment oxydant, c'est-à-dire l aldéhydase, comme empruntant dans le vide son oxygène à des combinaisons oxygénées présentes dans les extraits d organes, pour le fixer sur l'aldéhyde; l'action du vide s expliquerait par la nature dissociable de ces combinaisons. On est amené alors à se demander à quoi il faut attribuer les résultats de Salkowsky et d'Abelous lui-

(1) Abelous et Aloy, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. CXXXVI, 1903, p. 1573, t. CXXXVII, p. 885, et t. CXXXVIII, p. 382.

Digitized by Google

même, qui obtinrent en pulvérisant le sang en présence d'oxygène, par conséquent dans une atmosphère éminemment nuisible à l'oxydase d'Abelous, une formation abondante d'acide salicylique. Il faudrait donc admettre, sur la foi de leurs expériences, qu'il existe dans les tissus une oxydase ennemie de l'oxygène, et dans le sang un ferment avide de ce gaz, tous deux étant capables d'accomplir la même fonction oxydante vis-à-vis de l'aldéhyde salicylique. Conclusion évidemment paradoxale et insoutenable.

Mais on peut se demander, devant l'évolution singulière et quasi régressive de la notion d'aldéhydase, jusqu'à quel point demeure établi le caractère diastasique des oxydations qu'elle est censée provoquer. Même si l'on admet comme prouvée l'existence d'une autre diastase oxydante, la globuline oxydase d'Abelous (1), la question ne se pose pas moins pour l'oxydation de l'aldéhyde salicylique de savoir si elle est bien due à une enzyme.

Cette pensée est déjà exprimée dans le mémoire de M. Gabriel Bertrand sur la laccase (1896) : « Les quantités de substances oxydées dans ces expériences sur l'oxydation de l'aldéhyde salicylique ont été si minimes, même

---

(1) L'oxydase-globuline d'Abelous a été obtenue à l'aide de tissus d'organes soumis à un lavage prolongé. Cet auteur n'indique pas avec quelle solution le rinçage était pratiqué par lui. Les recherches récentes du Dr J. Demoor montrent que la circulation d'un liquide non isotonique à celui de l'organe provoque dans l'organe des modifications chimiques intenses. L'oxydase-globuline a donc été obtenue dans des conditions telles qu'on ne peut la considérer comme un produit cellulaire *normal*. Voir Demoor, *Bull. de l'Acad. roy. de méd. de Belgique*, 26 novembre 1904.

Digitized by Google

dans les meilleures conditions, qu'elles ne permettent pas de trancher définitivement entre l'hypothèse de la simple réduction d'un corps suroxydé préexistant en quantité finie et très faible dans les liqueurs en expérience, ou celle d'une véritable intervention diastasique. »

Rapprochons de cette opinion celle qui a été émise plus récemment (1900) par Medwedew (1) dans les conclusions de trois mémoires volumineux sur les facultés oxydantes des tissus; nous traduisons : « Maintenant la question se pose : Avons-nous affaire à un vrai ferment? Il me *semble* que nous devons répondre oui, malgré quelques difficultés que soulève cette affirmation. Il n'est pas douteux que nous avons affaire à un principe soluble dans l'eau et ne résistant pas aux températures élevées, comme Jaquet l'avait déjà prouvé, substance très sensible aux acides et aux alcalis faiblement concentrés, propriétés qui ressemblent à celles des enzymes déjà connues. Mais en même temps, l'étude des réactions qu'elle provoque conduit à tracer une séparation nette entre notre ferment hypothétique et les enzymes connues. En effet, nous ne constatons aucune disproportion entre la masse du ferment et son action. Non seulement la vitesse de réaction, mais aussi l'intensité de l'action du prétendu ferment sont rigoureusement proportionnelles à la quantité de ce dernier, mais il perd encore, par suite de la réaction qu'il provoque, sa faculté d'agir (2). Voilà deux objections à faire à l'admission de la nature diastasique du principe actif dans nos

(1) Medwedew, *Archiv für gesammte Physiologie*, t. LXXXI, 1900.

(2) Nous verrons plus loin que cette proposition de Medwedew ne se vérifie pas par l'expérience.

Digitized by Google

expériences. Mais je suis d'avis que, dans l'état actuel de la question, il ne faut pas leur accorder une signification essentielle. Ces deux caractères peuvent être considérés comme non inhérents à la nature du ferment, mais comme résultant des conditions d'expérience. »

On voit que l'adhésion de Medwedew à l'hypothèse du ferment est de pure inclination et qu'il limite lui-même bien étroitement la portée de ses propres recherches.

Il ne faut pas oublier que l'aldéhydase n'a pas été isolée avec certitude, ou tout au moins dans des conditions faciles à reproduire.

Jacoby (1) a indiqué, il est vrai, une méthode de précipitation fractionnée qui permettrait d'obtenir, en partant du foie de veau, une substance oxydante énergique, mais nous avons tenté en vain de la produire en suivant ses prescriptions ; d'ailleurs il déclare lui-même que la méthode ne conduit au but que *parfois*. L'aldéhydase n'est donc pas un corps isolable, comme la catalase par exemple, qu'il est si facile d'obtenir par précipitation fractionnée et dont une portion minime suffit à produire des effets énergiques. Or cette dernière condition fournit le critérium le plus évident et le plus décisif de l'action diastasique.

De plus, la disparition, sous l'influence de la chaleur, des facultés oxydantes d'un suc d'organe ne peut évidemment pas suffire *à elle seule* à établir l'origine diastasique de ses facultés.

D'autre part, on est aujourd'hui d'accord, grâce aux progrès de la physico-chimie, pour considérer comme

---

(1) Jacoby, *Zeitschr. für physiol. Chemie,* 1900, Bd XXX, pp. 134-148.

Digitized by Google

caractère signalétique d'une enzyme l'équation de vitesse des réactions qu'elle provoque, c'est-à-dire la loi expérimentale de son activité. Dans son important travail déjà cité, M. Bredig a exposé avec clarté les méthodes mises en usage dans l'étude physico-chimique des enzymes, et il nous suffira de rappeler les beaux travaux qui conduisirent M. Victor Henri à formuler mathématiquement une loi générale d'activité des diastases que l'expérience confirma pour plusieurs enzymes bien définies, et à en tirer des conclusions importantes, fort intéressantes sur le mécanisme intime de leurs actions.

Ces données faisaient totalement défaut pour les oxydases des tissus animaux et pour l'aldéhydase en particulier, lorsque apparurent les mémoires de M. Medwedew (1) sur la force oxydante des tissus.

L'auteur y formule, comme si tel était le résultat de ses expériences, plusieurs lois définissant le rapport de l'intensité et de la vitesse d'oxydation avec la concentration du ferment oxydant et avec celle de la substance oxydable, etc. Nous ne les reproduisons pas ici parce que nous aurons à en reparler dans la suite. De ces lois, l'auteur a cru pouvoir tirer de nombreuses conclusions théoriques; c'était son droit et nous n'entendons pas le lui contester; mais nous sommes forcés toutefois d'exprimer la conviction, née de nos expériences, du fondement expérimental insuffisant des lois formulées et, à plus forte raison, des hypothèses qui en furent déduites par leur auteur.

---

(1) MEDWEDEW, *Ueber Oxydationskraft und Oxydationsleistungen thierischen Gewebe.* (PFLÜGER'S ARCHIV FÜR GESAMMTE PHYSIOL., 65, 249-277; 74, 193-224; 81, 540-573.)

Digitized by Google

Dans son étude citée déjà à plusieurs reprises, Bredig exprime à l'égard des expériences de Medwedew l'avis qu'elles sont insuffisantes en nombre pour permettre une conclusion catégorique.

C'était aussi notre pensée lorsque nous entreprîmes les nôtres, et nous n'avions guère pour but à ce moment que de confirmer, par l'emploi de sa propre méthode, les résultats de cet auteur. Mais nous fûmes petit à petit convaincus, en l'employant, que la méthode suivie par lui présentait un grand nombre de causes d'erreurs et que la perfection de ses raisonnements perdait une bonne part de sa force démonstrative, parce qu'elle s'appuie sur une méthode d'analyse insuffisamment étudiée.

Cette insuffisance affecte non seulement les travaux de Medwedew, mais aussi ceux de tous ses prédécesseurs ; mais tandis que ces derniers n'ont point prétendu à une exactitude rigoureuse et se sont contentés de définir, sans précision du reste, quelques propriétés essentielles des « oxydases » des tissus animaux, les mémoires de Medwedew nécessiteraient pour acquérir une valeur vraiment démonstrative, une précision plus grande dans les méthodes usitées, du moment qu'ils visent à définir l'expression numérique quantitative de l'activité oxydante des tissus, et à en déduire des conclusions relatives à son mécanisme.

Mais comme il arrive parfois qu'une méthode insuffisamment étudiée ou insuffisamment précise permet cependant de dégager des résultats en concordance avec la vérité, nous n'entendons pas infirmer toutes les conclusions de cet auteur d'une manière globale ; il est même certain que plusieurs d'entre elles restent admissibles.

Digitized by Google

Il n'en est pas moins vrai qu'étant donné le caractère problématique de ces résultats et l'état d'imperfection des méthodes employées pour l'étude du pouvoir oxydant des tissus animaux, une revision des travaux faits par nos devanciers et une vérification de leurs expériences s'imposaient actuellement; nous y avons été amenés par la force même des choses, car, ayant commencé nos recherches en adoptant les mêmes moyens et les mêmes procédés que ceux dont ils avaient fait usage, nous avons été forcés de les abandonner morceau par morceau. Ce n'est donc pas dans un vain désir de critique, celle-ci étant toujours facile, surtout en pareille matière, c'est dans une pensée équitable que nous croyons devoir, avant d'exposer notre méthode personnelle, justifier de la nécessité qui nous a poussés à la rechercher. Les idées que nous exprimerons ici ont du reste pour fondement des expériences poursuivies pendant plus de deux années.

Méthodes utilisées pour la détermination de l'activité oxydante des tissus.

Les « tests » de l'activité oxydante des tissus choisis et préconisés par Schmiedeberg dans son mémoire déjà ancien, ont continué à servir dans le même but au cours des travaux récents; ce sont, nous l'avons déjà dit, l'alcool benzylique et l'aldéhyde salicylique; cependant cette dernière substance, pour des raisons de commodité expérimentale, s'est substituée entièrement à l'alcool benzylique dans les travaux d'Abelous et de ses collaborateurs, de Medwedew, de Jamagiwa, etc.

Digitized by Google

La méthode analytique actuellement usitée peut donc être considérée comme basée sur un dosage d'acide salicylique en présence d'aldéhyde du même nom.

Voici, en résumé, les trois modes dans lesquels cette opération a été effectuée :

1° Salkowsky, Jacoby, par exemple, purifient par cristallisations successives l'acide salicylique extrait des organes et le pèsent. Il est clair que cette pesée ne peut être considérée comme un dosage, mais simplement comme une évaluation grossière de l'ordre des quantités fournies. La purification de l'acide salicylique provenant des extraits d'organes est très difficile et inséparable de pertes très considérables. Cette méthode n'a, du reste, pu fournir à son auteur des résultats appréciables que dans le cas de récoltes abondantes de l'acide salicylique, et elle n'aurait pu être employée dans des essais d'oxydation modérée ou peu prolongée ;

2° D'autres chercheurs (Jamagiwa, Medwedew) utilisent le dosage colorimétrique de l'acide salicylique au moyen du chlorure ferrique qui provoque en présence du premier corps une coloration violette. Cette méthode est très souvent utilisée, notamment pour la recherche de l'acide salicylique dans les denrées alimentaires (1).

Appliquée *à l'aide d'un colorimètre* (2) à la solution *pure* d'acide salicylique de titre connu, elle peut fournir, comme nous nous en sommes assurés, *quand on part de*

---

(1) Comptes rendus de la Commission internationale des analyses du VIe Congrès de chimie appliquée de Rome 1906, publiés par Lunge. Zurich, 1906.

(2) G. et H. Kruss, *Kolorimetrie und Spectralanalyse.* Hambourg et Leipzig, 1891.

Digitized by Google

solutions très étendues, des résultats exacts à 2 °/₀ près, ce qui est fort satisfaisant dans de telles recherches. La limite d'incertitude d'égalité des teintes est pourtant plus éloignée et peut atteindre facilement 10 °/₀; mais on peut se garder de cette erreur en déterminant la limite inférieure et la limite supérieure d'égalité des teintes au colorimètre : en prenant comme chiffre d'analyse la moyenne de ces deux lectures, on fait rarement une erreur de plus de 2 à 3 °/₀.

Exemple : Une solution type à 10 centimètres cubes contenant 1 milligramme d'acide salicylique est étendue à 100 dans le cylindre de comparaison; la solution à titrer contient $1^{mgr}5$ et est étendue à 100 centimètres cubes (colorimètre Wolf).

Première lecture (limite supérieure) : 67.5
Deuxième lecture (limite inférieure) : 63.0 } 65.2 au lieu de 66.6.

Soit $\frac{100}{65.2} = \frac{x}{1}$ $x = 1.535$ erreur = 2.3 °/₀

Deuxième exemple.

Solution type 1 milligr. : 100 c. c.
Solution x 2 milligr. : 100 c. c.

Limite supérieure : 54
Limite inférieure : 46 } 50 erreur = 0 °/₀

Même teneur, autre dosage :

Limite supérieure : 53
Limite inférieure : 48 } 50.5 erreur = 1 °/₀

Digitized by Google

Troisième exemple.

Solution type 1 milligr. : 100 c. c.

Solution x $2^{mgr}5$: 100 c. c.

Limite supérieure : 43 } 41.5 lecture répétée { 42 } 41
Limite inférieure : 40 } { 40 }

Teneur $\frac{100}{41.5} = \frac{x}{1}$ 2.4 2.44

Moyenne : 2.42 erreur = 3.2 °/o

Ces résultats sont empruntés à une série de dosages que nous avons effectués aussi soigneusement que possible; on voit que l'erreur varie, comme il faut s'y attendre, avec le rapport des concentrations type et à doser; elle est minima quand il est de 1 : 2.

L'exactitude de la méthode colorimétrique est toutefois fortement diminuée lorsqu'on se dispense d'employer un colorimètre. Il est à remarquer que les auteurs cités ci-dessus n'ont pas eu recours à cet instrument; ils se contentent, à en juger par leurs indications, d'ajouter à un volume de solution type et de solution à doser, une solution alcoolique ou aqueuse étendue de $FeCl_3$ jusqu'à coloration maxima des deux échantillons; puis, ils étendent la plus colorée d'un volume d'eau tel que les couleurs deviennent sensiblement égales. Le rapport des volumes que l'on mesure ensuite donne celui des concentrations.

Cette manière de procéder est défectueuse : en effet, on peut s'assurer que l'égalité des teintes ne s'établit qu'entre deux limites très éloignées et que le résultat du

Digitized by Google

dosage devient incertain par ce fait. Ici encore, l'erreur est moindre quand on détermine la teneur par la moyenne des deux limites d'observation, mais les auteurs visés ne disent pas avoir procédé de cette façon. Nous avons fait et fait faire par d'autres, dans un but de contrôle, bien des dosages sans jamais atteindre par la comparaison directe de résultats satisfaisants. Nous nous contenterons d'en fournir quelques exemples :

Premier exemple.

Sol. type : 1 milligr. : 10 c. c. + $FeCl^3$ étendu = 10.2 c. c.

Sol. x : 2 milligr. : 10 c. c. + $FeCl^3$ étendu + eau = 26 c. c. limite supérieure de dilution.

Sol. x : 2 milligr. : 10 c. c. + $FeCl^3$ étendu + eau = 21 c. c. limite inférieure de dilution.

$$\text{Moyenne : } \frac{23.5}{10.2} = 2.5 \qquad \text{erreur} = 15\ \%$$

Deuxième exemple.

Sol. type : 1 milligr. + $FeCl^3$ = 21.4 (lim. inf.), 24.4 (lim. sup.)

Sol. x : $0^{mgr}5$ + FeCl = 10.5

$$\text{Moyenne : } \frac{10.5}{22.9} = \frac{x}{1} = 0.458 \qquad \text{erreur} = 8.4\ \%$$

Troisième exemple.

Sol. type : $0^{mgr}5$ vol. 11.5

Sol. x : 1 milligr. $\left\{ \begin{array}{l} \text{vol. 21.5 (lim. inf.)} \\ \text{vol. 23 (lim. sup.)} \end{array} \right\}$ Moyenne : 22.25

$$\frac{22.25}{11\ 5} = \frac{x}{0.5} = 0.97 \qquad \text{erreur} = 3\ \%$$

Digitized by Google

Les écarts des résultats obtenus de cette manière sont donc considérables, et un tel procédé mérite assurément d'être écarté, d'autant plus que ces essais ont été pratiqués sur des solutions pures, tandis que l'acide salicylique récolté par oxydation des organes se dose, au contraire, toujours en présence de substances complexes capables d'affecter la qualité ou l'intensité de la coloration.

Ducceschi (1) a, d'ailleurs, montré récemment que l'acide lactique qui apparaît dans les extraits d'organe fausse la détermination colorimétrique de l'acide salicylique faite au moyen du chlorure ferrique; il est vraisemblable qu'il en est de même à un plus ou moins haut degré, pour diverses substances; c'est en tout cas ce qui se passe pour beaucoup de matières inorganiques et notamment, la chose est très connue, pour les acides minéraux qui affaiblissent notablement la coloration du salicylate ferrique. (Le salicylate ferrique peut, du reste, comme l'on sait, être employé comme indicateur.)

Exemple.

INFLUENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE. (Essai au colorimètre.)

Sol. type : 1 milligr. : 100 c. c.

Sol. x : 2 milligr. : 100 c. c. ramenée à égalité de teinte (50 c. c.).

On ajoute $1^{mgr}9$ H^2SO^4; la coloration diminue et il faut ramener le type à 94 c. c.

$$\frac{94}{50} = \frac{x}{1} = 1.88 \text{ au lieu de } 2. \qquad \text{Erreur} = 6\ \%.$$

(1) DUCCESCHI, *Congrès international des Physiologistes*. Bruxelles, 1904, dans ARCHIVES INTERNATIONALES DE PHYSIOLOGIE, vol. II, fasc. I et II, déc. 1904.

Digitized by Google

Autre exemple.

Solution type	1 milligr. : 100 c. c.			
Solution x	2 milligr. + 1.9 H^2SO^4 : 100 c. c.			
Limite supérieure :	57	56	1.76	erreur = 12 °/₀ ;
Limite inférieure :	55			

on ajoute à nouveau 1.9 SO^4H^2.

Limite moyenne :	59	1.69	erreur = 15.5 °/₀.

Or nous verrons bientôt qu'il existe de grandes probabilités que dans la plupart des cas, sinon dans tous, l'acide salicylique était accompagné de substances acides organiques ou inorganiques, dans les liquides provenant de l'oxydation par les extraits d'organes, et que les erreurs notables, inévitables, résultant des inexactitudes du procédé colorimétrique, ont dû, par ce fait, se trouver encore renforcées dans les recherches de nos auteurs.

Au surplus, on peut se demander encore si la séparation de l'acide salicylique de l'aldéhyde salicylique restant a toujours été bien complète; s'il n'en était pas ainsi, il en résulterait une altération manifeste et très notable des résultats, car le chlorure ferrique se comporte vis-à-vis de l'aldéhyde comme vis-à-vis de l'acide salicylique. Or nous montrerons bientôt que cette séparation ne se réalise jamais avec facilité et nécessite, au contraire, des précautions toutes spéciales. Medwedew, bien loin d'en faire mention, ne signale dans aucun de ses mémoires la manière dont il a pratiqué cette séparation,

Digitized by Google

ni même le fait qu'elle a été pratiquée, ce qui, nous le supposons du moins, n'est peut-être qu'un oubli (1).

Du reste, nous aurons l'occasion de montrer au cours de ce mémoire les résultats fantaisistes que fournit la méthode colorimétrique dans l'emploi des extraits organiques.

3° C'est au procédé alcalimétrique à l'aide de l'indicateur coloré qu'Abelous et ses collaborateurs ont donné la préférence. En voici la description, d'après une thèse due à un des assistants du professeur de Toulouse, le docteur Bardier (2).

---

(1) *Technique de Medwedew :* « On hache le foie de veau, deux à quatre heures au plus, après la mort; on le triture avec une petite quantité de NaCl à 0.75 °/o; 100 grammes d'organe pour un litre de solution. On a bien agité : on laisse une demi-heure à la température de la chambre, on siphonne environ 800 centimètres cubes de liqueur par litre. A une portion donnée d'extrait, on ajoute l'acide salicylique; on agite le mélange; on met au thermostat à 39° pendant quarante-deux à septante-deux heures. Chaque jour, le mélange est agité au contact de l'air deux ou trois fois. Comme « test » de l'acide salicylique, le mélange faiblement acide est maintenu deux ou trois minutes à l'ébullition. Le liquide est alcalinisé faiblement par quelques gouttes de Na^2CO^3; on filtre, on lave le précipité deux ou trois fois. On évapore jusqu'à réduction du volume à demi à feu libre et ensuite jusqu'à siccité, au bain-marie. Le résidu sec lui-même, ou celui retiré de l'extrait alcoolique, est acidulé par H^2SO^4, agité plusieurs fois avec l'éther; celui-ci est évaporé jusqu'à faible volume et le reste à l'air libre. Les cristaux plus ou moins mélangés de substances résineuses sont dissous dans l'eau chaude (100 à 150 centimètres cubes). La solution filtrée sert à déterminer quantitativement l'acide salicylique au moyen de la méthode colorimétrique employée par Yamagiwa. (Voir sur ce dernier point notre exposé de cette méthode. La séparation de l'aldéhyde n'est, comme on le voit, pas même signalée.)

(2) *Loc. cit.*

Digitized by Google

Méthode de l'extraction de l'acide salicylique : « On » étend 1 kilogramme de sang d'un égal volume d'eau » et l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique » dilué pour obtenir une réaction amphotère. Les » matières albuminoïdes sont précipitées en chauffant et » en maintenant le mélange à une légère ébullition. On » ajoute de l'eau bouillante pour étendre à 3 kilogrammes » et l'on filtre. Le résidu passé à la presse donne 2^{kg}300 » en moyenne de liquide. On alcalinise franchement » avec du carbonate de soude et l'on évapore au bain-» marie jusqu'à siccité. On broie le résidu avec du verre » pilé et du sable et on l'épuise par de l'alcool à 95°. » Cette liqueur est évaporée sur l'eau jusqu'à disparition » complète de l'alcool.

» On place la liqueur aqueuse restante dans un vase » à séparation et on acidule franchement avec HCl. On » épuise ensuite par un mélange égal d'éther sulfurique » sec et de ligroïne. Trois traitements successifs sont » ainsi faits. On traite les liqueurs éthérées par le bisul-» fite de soude pour enlever l'aldéhyde qui n'a pas été » oxydée et on lave à l'eau distillée. On évapore ensuite » l'éther.

» On constate la présence de l'acide salicylique, en » cristaux très nets. On le dissout dans l'alcool à 95 °/₀, » on étend avec de l'eau, et la liqueur est dosée volumé-» triquement à l'aide d'une solution de soude normale » décime, en présence de l'hélianthine comme réactif » indicateur. »

Il est regrettable, pensons-nous, que la description des méthodes employées dans des recherches de si longue haleine soit restée aussi sommaire, car nous allons montrer que, dans l'application de telles méthodes, des

Digitized by Google

facteurs en apparence insignifiants peuvent modifier amplement les résultats. Ainsi nous devons déclarer qu'en utilisant au début de notre travail la méthode qui vient d'être décrite, nous fûmes frappés par des résultats tout différents de ceux qui étaient attendus; incorporant, par exemple, à un extrait d'organe une quantité connue d'acide salicylique à l'exclusion de toute trace d'aldéhyde, nous récoltions dans les différents cas des quantités très différentes de cet acide; et dans des essais à blanc dont l'aldéhyde avait été exclue, le titrage acidimétrique nous fournissait pourtant des résultats positifs. Il faut, sans nul doute, rapprocher de ces observations une indication incidente d'un mémoire de Medwedew qui ne nous a pas échappé à la lecture. Cet auteur signale, en effet, que le dosage acidimétrique « fournit toujours » un résultat trop élevé, sans doute à cause de l'extraction, » par l'éther, d'autres acides organiques qui, ajoute-t-il, » *n'influencent pas le procédé colorimétrique* (1) ». Cette

---

(1) *Procédé colorimétrique.* Voici, à titre d'exemple, les résultats fournis par la méthode, appliquée *avec le secours d'un colorimètre,* à des extraits additionnés de quantités connues d'aldéhyde et d'acide salicyliques; la *séparation de l'aldéhyde sont pratiquée par notre méthode,* les erreurs inhérentes à la méthode *sont ainsi réduites le plus possible.*

Employé.			Trouvé.
50 milligr.	acide salicylique	0 aldéhyde.	59mg7
50 —	—	+0.3 —	43.0
50 —	—	+0.3 —	44.0

Employé.			Trouvé.
75 milligr.	acide salicylique	+0.3 aldéhyde.	28 milligr.
75 —	—	— —	32 —
0 —	-	+0.3 —	5 —

Digitized by Google

dernière affirmation doit être contestée, comme nous l'avons dit plus haut.

Ces constatations nous décidèrent à étudier dans ses détails une méthode analytique pouvant conduire à des résultats certains, et à rechercher au besoin un procédé gravimétrique pouvant servir à l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par les tissus animaux.

Observations expérimentales sur la séparation de l'aldéhyde et de l'acide salicylique.

(Oxydation spontanée de l'acide sulfureux dans l'éther et influence de l'acide salicylique sur ce phénomène.)

Un des premiers points sur lesquels nous portâmes notre attention et dont l'importance est évidente, quel que soit le mode de dosage adopté, fut la séparation de l'aldéhyde et de l'acide salicylique. Ces corps possèdent, en effet, de multiples caractères communs : ils colorent tous deux le chlorure ferrique, réagissent tous deux comme des acides faibles vis-à-vis des bases, sont tous deux transformés par le brome en tribromophénol, etc.

Afin d'épargner le temps du lecteur, nous éviterons de rappeler ici les tâtonnements subis ou l'enchaînement de nos observations, et nous indiquerons de manière brève les seules constatations qui ont une valeur pour la solution du problème étudié.

La séparation des deux corps (aldéhyde et acide salicylique) nécessite inéluctablement l'emploi d'une solution de bisulfite alcalin, aussi concentrée que possible, et la séparation se fait en présence d'éther seul ou accompagné

Digitized by Google

de ligroïne. Or, si l'on évapore à sec au bain-marie de l'éther purifié agité au préalable avec la solution de bisulfite, on constate l'existence d'une acidité fixe, réelle et d'autant plus grande que l'éther a été plus longtemps abandonné à lui-même, soit au contact du bisulfite, soit surtout après sa séparation. La solution, très hydrolysée, de bisulfite alcalin contient par conséquent de la soude libre et de l'acide sulfureux; la soude est insoluble dans l'éther, mais l'acide sulfureux s'y dissout et il s'oxyde spontanément dans l'éther plus vite que dans l'eau, toutes autres choses égales d'ailleurs, en donnant de l'acide sulfurique.

Nous avons déterminé, par titrage acidimétrique sur une partie aliquote et dosage au sulfate de baryum sur le liquide restant, que l'acide titré est principalement H^2SO^4. Toutefois il est à noter que l'acidité fixe (en entendant par là dans ce cas-ci celle qui subsiste soit après chauffage au bain-marie du résidu aqueux, soit après balayage de la solution froide par un courant d'air intense) n'est pas exclusivement fournie par l'H^2SO^4: un tiers environ de l'acidité totale est dû à un ou d'autres acides provenant peut-être de l'oxydation de l'éther. Le liquide aqueux possède du reste l'odeur forte et caractéristique des feuilles de géranium broyées entre les doigts et donne à l'ébullition des vapeurs qui rougissent un peu le tournesol et ont une odeur analogue à celle de l'acide acétique. L'éther subit donc sans doute une dislocation complexe.

Exemple : Après huit jours d'abandon de 500 centimètres cubes d'éther mis au contact pendant quelques heures avec le bisulfite, à température ordinaire, on obtient par distillation de l'éther un résidu qu'on étend à

Digitized by Google

250 centimètres cubes d'eau, après y avoir fait passer un courant d'air afin d'enlever SO^2 éventuel.

25 c. c. titrés par NaOH	= *0.0358* H^2SO^4
25 c. c. portés quelques instants à l'ébullition	= *0.0350* H^2SO^4
On dose par $BaSO^4$ les 200 c. c. restants	= *0.5259* $BaSO^4$
Au total, par pesée	*0.2761* H^2SO^4
Au total, par titrage	*0.358* $H^2SO^4 + x$.

Un autre essai de courte durée donne pour rapport entre l'acidité en H^2SO^4 par pesée de $BaSO^4$ et l'acidité totale obtenue par voie titrimétrique :

Par $BaSO^4$	*0.0115* H^2SO^4	pour $^1/_5$ du résidu total.
Par NaOH	*0.0176* $H^2SO^4 + x$	

On sait, du reste, que l'éther figure au rang des substances autoxydables et forme assez rapidement de l'eau oxygénée, surtout à la lumière; l'oxydation plus rapide de H^2SO^3 en présence d'éther n'a donc rien de bien étonnant. Cette oxydation paraît s'accélérer sous l'influence de la lumière, mais n'est pas supprimée par l'obscurité.

20 grammes de bisulfite dissous dans l'eau à la température ordinaire et mis en présence de 800 centimètres cubes d'éther donnent à la lumière, après séparation des deux couches et distillation de l'éther : $0^{gr}210$ H^2SO^4; à l'obscurité, $0^{gr}138$ seulement (1).

L'acide qui élève les chiffres du dosage acidimétrique dans les expériences de Medwedew et les nôtres était

(1) L'éther a été abandonné plusieurs jours avant la distillation, d'où le chiffre très fort de l'acidité produite.

Digitized by Google

donc de l'acide sulfurique, et nous étions fondés à contester l'affirmation de cet auteur relative à l'influence nulle des prétendus acides d'origine organique sur le procédé colorimétrique qu'il employait (1); nous avons rappelé et montré plus haut comment H^2SO^4 agit à cet égard. Cette cause d'erreur est d'autant plus notable que 49 grammes d'H^2SO^4 valent 138 grammes d'acide salicylique : l'erreur se trouve ainsi presque triplée. On voit quelle influence le phénomène que nous venons de signaler a pu exercer sur les mesures acidimétriques de nos devanciers.

Mais on sait depuis longtemps que l'oxydation spontanée d'un sulfite en solution aqueuse est puissamment retardée par l'influence catalytique de minimes quantités de substances : ainsi la mannite en quantité presque inappréciable ralentit l'oxydation du sulfite neutre de soude, comme nous l'avons signalé dans notre introduction (Bigelow).

Il était opportun de se demander, par conséquent, si une telle influence pourrait s'observer en milieu éthéré; pour la mannite, peu soluble dans l'éther, nous n'avons rien pu constater de précis; mais, chose plus importante au point de vue qui nous occupe, nous avons pu nous convaincre que l'acide salicylique accélère notablement en solution éthérée l'oxydation de l'acide sulfureux.

---

(1) Nous avons fait remarquer plus haut que Medwedew ne signale pas qu'il pratiquait la séparation de l'aldéhyde. Dans le cas où il ne s'agirait pas d'un oubli, l'acidité serait due évidemment, non à H^2SO^4, comme dans nos expériences, mais à l'aldéhyde salicylique elle-même; mais nous ne pensons pas qu'une erreur aussi grave ait pu être commise.

Digitized by Google

Exemple : 50 centimètres cubes d'éther agités avec du bisulfite saturé donnent après évaporation une quantité d'acide qui, évaluée en acide salicylique = 0gr0085.

50 centimètres cubes d'éther additionnés de 0gr1 d'acide salicylique donnent 0gr255 d'acide salicylique.

Deuxième essai :

50 c. c. d'éther + 0 gr. d'acide salicylique = 0.0276 d'acide.

50 c. c. d'éther + 0gr1 d'acide salicylique = 0.1980 d'acide.

La vitesse d'oxydation paraît influencée par divers facteurs, difficilement saisissables (l'aération en tous cas joue un rôle essentiel), mais l'action accélératrice de l'acide salicylique en solution éthérée est très apparente.

En solution aqueuse il n'en est pas de même : c'est l'action inverse qui se produit.

A) 30 c. c. de solution saturée de SO^2 étendus à 350 c. c. avec de l'eau distillée.

B) 30 c. c. de solution saturée de SO^2 secoués avec 350 c. c. d'éther purissime.

On divise A en parts de 50 c. c.

On divise B en parts de 50 c. c.

En A_1 et A_2, on n'ajoute rien } eau.

En A_3 et A_4, on ajoute 0gr1 d'acide salicylique } eau.

En B_1 et B_2 : rien } éther.

En B_3 et B_4 : 0gr1 d'acide salicylique } éther.

} Durée : 7 jours.

Avant de titrer, on évapore A_1 ... A_4 au bain-marie pour chasser SO^2.

On chasse de B_1 ... B_4 l'éther.

On trouve en A_1 et A_2 pour l'acidité comptée en ac. sal. 0.289 ac. sal.

On trouve en A_3 et A_4 pour l'acidité comptée en ac. sal. 0.179 ac. sal.

Digitized by Google

Il s'est donc formé dans l'eau, sous l'influence de 0gr1 d'acide salicylique : $0.210 \times \frac{49}{138} = 0.075$ H^2SO^4 en moins.

B_1, B_2 moyenne 0.541 d'acide salicylique.	0gr1 d'acide salicylique a favorisé la formation d'une quantité de H^2SO^4 équivalente à 0.137 ou $0.137 \times \frac{49}{138} = 0.137 \times 0.36 = + 0.049$ H_2SO_4.
B_3, B_4 moyenne 0.778 d'acide salicylique.	

L'acide salicylique est donc un catalyseur négatif dans l'eau et positif dans l'éther vis-à-vis de l'oxydation spontanée de H^2SO^3, acide sulfureux, en H^2SO^4, acide sulfurique.

On voit que ce phénomène catalytique aboutit à renforcer encore la production spontanée d'un acide fixe capable de subsister après l'évaporation de l'éther et de fausser, par conséquent, les indications acidimétriques.

Il va de soi que par un lavage prolongé à l'eau d'une liqueur éthérée, on peut obtenir l'éloignement de l'acide sulfurique, mais ce lavage est inséparable, évidemment, d'une perte concomitante en acide salicylique, perte d'autant plus notable que, l'expérience nous l'a montré, le lavage à l'eau doit être répété de nombreuses fois pour enlever totalement l'acide sulfurique et l'acide sulfureux (1).

---

(1) *A)* 50 centimètres cubes de bisulfite agités pendant une demi-heure avec 150 centimètres cubes d'éther, séparés; on lave l'éther avec 50 centimètres cubes d'eau, puis on abandonne quelques jours:

B) Même essai, mais on lave deux fois avec 50 centimètres cubes d'eau chaque fois;

C) Même essai, mais on lave trois fois avec 50 centimètres cubes d'eau chaque fois.

Digitized by Google

Si nous avons étudié avec quelques détails le phénomène d'oxydation spontanée, dans l'eau et dans l'éther, de l'acide sulfureux dissous, c'est qu'il nous paraît illustrer précisément les idées générales énoncées au début de ce travail; nous voyons en effet l'oxydabilité de l'acide sulfureux se modifier notablement avec la composition du milieu.

Passons maintenant à la séparation de l'aldéhyde et de l'acide salicylique par le bisulfite sodique, dont nos devanciers ne paraissent pas avoir remarqué la difficulté, malgré son importance essentielle.

Cette séparation n'est en effet praticable que dans certaines conditions déterminées; nous avons fait sur ce point un grand nombre d'expériences (35) que nous ne pourrions reproduire ici dans leur intégralité; ce n'est pas sans difficultés que nous avons réalisé finalement cette séparation de manière satisfaisante.

Bornons-nous à indiquer les conditions les plus avantageuses telles que nous les avons finalement établies : Le bisulfite doit être employé en solution saturée à froid et rester en contact avec l'aldéhyde pendant vingt-quatre heures au moins avant l'addition d'éther; le con-

---

En *A*, on retrouve 13.2 NaOH $^1/_{10}$ n. après évaporation de l'éther, soit 0.064 H^2SO^4, équivalant à 0.182 d'acide salicylique;

En *B*, on retrouve 23.9 NaOH $^1/_{10}$ n. après évaporation de l'éther, soit 0.118 H^2SO^4, équivalant à 0.331 d'acide salicylique;

En *C*, on retrouve 23.7 NaOH $^1/_{10}$ n. après évaporation de l'éther, soit 0.116 H^2SO^4, équivalant à 0.326 d'acide salicylique.

Il suffit donc qu'une liqueur éthérée, lavée à l'eau soigneusement, séjourne quelque temps avant l'évaporation pour que l'acide sulfureux, qui est très soluble dans l'éther et y reste contenu, continue, en s'oxydant, à engendrer une acidité plus forte.

Digitized by Google

tact entre l'éther et le bisulfite ne peut durer plus de quelques heures, une à deux heures au maximum d'agitation modérée; plus le temps de contact est prolongé, plus la séparation devient incomplète.

Dans six flacons A, B, C, etc., on additionne 0gr3 d'aldéhyde salicylique à 70 centimètres cubes d'eau et 45 grammes de bisulfite sodique; on secoue quelques fois, puis on abandonne pendant quarante heures; on ajoute alors 600 centimètres cubes d'éther, on agite fréquemment et on sépare l'éther dans les six flacons après des temps croissants de contact avec le bisulfite : A, après 1 heure; B, après 2 heures; C, après 4 1/2 heures; D, après 5 1/2 heures; E, après 6 1/2 heures; F, après 7 1/2 heures.

Le résidu de l'évaporation de l'éther est alors dosé en aldéhyde salicylique, par un procédé qui va être exposé bientôt; les quantités d'aldéhyde exprimée en acide correspondant étaient respectivement :

		Acide salicylique.			Acide salicylique.
A	(1 h.)	0	D	(5 1/2 h.)	0.020,7
B	(2 h.)	0.003.6	E	(6 1/2 h.)	0.027,7
C	(4 1/2 h.)	0.018	F	(7 1/2 h.)	0.026,2

La quantité d'aldéhyde non séparée croît donc, comme on voit, rapidement avec le temps d'expérience.

Il va de soi que suivant la forme du vase d'expérience et la surface de contact entre le dissolvant et la couche de sulfite, l'agitation, l'éclairement, etc., le temps fera sentir son influence d'une manière plus ou moins énergique. Mais le temps convenable pour une séparation complète restera forcément très limité. On est porté à

Digitized by Google

croire que cette influence est due à la formation de l'acide sulfurique aux dépens de l'acide sulfureux, au sein de l'éther, et nous verrons tantôt si cette manière de voir est confirmée par l'expérience.

Abstraction faite de ce point accessoire, on voit que la séparation complète de l'aldéhyde, dissoute dans l'éther avant le traitement par le bisulfite, devient impossible; or, c'est, semble-t-il, de cette manière que nos prédécesseurs ont opéré le plus souvent, le lavage au bisulfite étant, dans leurs expériences, consécutif à l'extraction par l'éther. Soit un lavage par le bisulfite interrompu après une courte durée, la combinaison entre le bisulfite et l'aldéhyde sera-t-elle complète?

Exemple : $0^{cc}3$ d'aldéhyde + 500 centimètres cubes d'éther secoués pendant une heure avec 70 centimètres cubes d'eau + 40 grammes de bisulfite = 0.087.

Si, au contraire, le lavage par le bisulfite est prolongé au delà de deux ou trois heures, il en résultera encore une séparation incomplète de l'aldéhyde.

Exemple : 500 centimètres cubes d'éther + $0^{cc}3$ d'aldéhyde agités pendant six à sept heures avec 70 centimètres cubes d'eau et 40 grammes de bisulfite. Le résidu de la distillation de l'éther fournit une quantité d'aldéhyde équivalente à $0^{gr}083$ d'acide salicylique. En revanche, le dosage colorimétrique exécuté sur une partie aliquote indique une teneur totale de $0^{gr}004$! d'acide salicylique, tant est grande l'influence de l' H^2SO^4 sur ce mode de titrage.

La même expérience répétée fournit une quantité équivalente à $0^{gr}070$ d'acide salicylique. Tandis que, après contact de vingt-quatre heures avec le bisulfite préalable au traitement par l'éther, la même quantité d'aldéhyde

Digitized by Google

donne, après six heures de contact avec l'éther, 0gr0258 seulement, soit une séparation notablement meilleure, mais forcément incomplète par suite du contact prolongé avec l'éther.

0cc4 d'aldéhyde, 0 gr. d'acide mis dans 500 c. c. d'éther;

Trois lavages, chacun d'une demi-heure, avec 50 c. c. de bisulfite = *0gr062* en acide salicylique.

0cc4 d'aldéhyde + 0gr05 d'acide salicylique;

Trois lavages avec 50 c. c. de bisulfite, chacun pendant une demi-heure = *0gr145* — 0gr05 = *0gr095* produits par l'aldéhyde. (L'acide salicylique tendrait donc plutôt à rendre la séparation encore plus incomplète.)

Il nous paraît possible pourtant qu'en répétant plusieurs fois le lavage de l'éther par le bisulfite et en renouvelant plusieurs fois la couche aqueuse, on arriverait à une séparation sensiblement complète, mais sans doute aussi en résulterait-il le passage, dans les couches aqueuses renouvelées, d'une proportion notable de l'acide salicylique cherché.

Ce renouvellement n'est pas indispensable quand on s'en tient aux deux conditions fondamentales de la séparation que nous avons indiquées.

Expériences :

On a mis en contact préalable pendant plus de vingt-quatre heures :

			Eau en c. c.		Bisulfite en gr.		Aldéhyde en c. c.
a	et	*b*	50	+	45	+	0.1
c	et	*d*	50	+	45	+	0.5
e	et	*f*	50	+	45	+	1

Digitized by Google

On traite par l'éther en agitant souvent, pendant deux heures :

a)	donne un résidu compté en acide salicylique	=	à	0gr003
b)	—	—	—	0gr003
c)	—	—	—	0gr003
d)	—	—	—	0gr003.5
e)	—	—	—	0gr002.5
f)	—	—	—	0gr006

Ces quantités peuvent évidemment être négligées dans les recherches et d'autant plus que, comme nous le verrons, l'acide salicylique ne se retrouve jamais complètement : il y a ainsi une compensation partielle du déficit en acide salicylique.

Dans notre mode de séparation, le résultat est, comme l'on voit, indépendant de la quantité d'aldéhyde à séparer.

Il nous reste à rechercher maintenant si le passage de l'aldéhyde salicylique dans l'éther, et la dissociation de l'aldéhyde bisulfite que ce passage suppose, résultent de l'influence de l'acide sulfurique formé aux dépens de H^2SO^3. On pourrait admettre, en effet, qu'à la zone de contact entre l'éther et l'eau chargée de bisulfite, l'acide sulfurique décompose partiellement la combinaison du sulfite et de l'aldéhyde, l'aldéhyde diffusant alors dans la couche éthérée où elle est très soluble.

Cette manière de se comporter de l'aldéhyde salicylique, si elle existait, ne saurait être considérée comme une propriété de toutes les aldéhydes, car l'aldéhyde éthylique notamment reste combinée au bisulfite même en présence d'acidité très marquée — le procédé de dosage

Digitized by Google

de Rocques, relatif à cette substance reposant même sur cette propriété.

Expérience :

Trois flacons contenant $0^{cc}3$ d'aldéhyde, pendant quarante heures avec 45 grammes de bisulfite + 60 centimètres cubes d'eau.

		Acide salicylique.
A	+ 500 c. c. d'éther et agitation fréquente pendant une heure	$= 0^{gr}013.5$
B	+ 500 c. c. d'éther agité d'abord avec HCl binormal, puis agitation fréquente pendant une heure	$= 0^{gr}014$
C	+ 500 c. c. d'éther agité d'abord avec H^2SO^4 binormal, puis agitation fréquente pendant une heure	$= 0^{gr}016.3$

L'influence de l'acide est donc inappréciable. La quantité d'aldéhyde non séparée est ici un peu plus élevée à cause de l'agitation excessive du liquide. Nous verrons plus loin que dans le cas des extraits d'organe, l'agitation est toujours forcément limitée.

Deuxième essai :

Trois flacons *a*, *b*, *c*, 50 centimètres cubes d'eau, reçoivent 40 grammes de bisulfite + $0^{cc}2$ d'aldéhyde; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, puis :

		Acide salicylique.
a)	+ 500 c. c. d'éther agité énergiquement pendant une heure	$= 0^{gr}004$
b)	+ 500 c. c. d'éther + 1 c. c. de H^2SO^4 conc. ajouté par l'éther	$= 0^{gr}001.2$
c)	+ 500 c. c. d'éther + 1 c. c. de HCl conc. ajouté par l'éther	$= 0^{gr}001.4$

Digitized by Google

L'influence des acides libres HCl et H^2SO^4 n'est donc pas en cause dans la séparation incomplète de l'aldéhyde. Il importait d'être fixé sur ce point ; certains de nos prédécesseurs séparent, en effet, l'aldéhyde d'une solution éthérée acide. On peut admettre que l'apparition dans l'éther de l'aldéhyde résulte de l'instabilité de la combinaison aldéhyde salicylique bisulfite en présence de l'éther ; toutefois, il est vraisemblable que certaines substances peuvent exagérer la faculté dissociante de l'éther vis-à-vis de l'aldéhyde bisulfite : tel paraît être notamment le cas pour l'acide salicylique d'après l'expérience citée page 583.

Nous avons donc signalé deux causes importantes d'erreur dans la détermination de l'activité oxydante des tissus par rapport à l'aldéhyde salicylique, causes d'erreur capables d'affecter les résultats de l'analyse obtenus tant par le procédé colorimétrique que par le titrage acidimétrique et qui ont échappé aux investigations de nos devanciers dans l'étude des oxydases. La première qui est inséparable de l'emploi de l'éther (1) pour l'extraction des matières à doser, et qui résulte de la production spontanée d'acide sulfurique au cours des opérations ; la deuxième qui consiste dans l'influence dissociante qu'exerce l'éther sur la combinaison de l'aldéhyde salicylique et du bisulfite sodique utilisé pour la séparation de l'aldéhyde.

Ayant trouvé le moyen d'éviter la seconde cause

---

(1) Certains auteurs ont employé un mélange d'éther et de ligroïne. Nous avons donné la préférence à l'éther pur, parce qu'il est plus facile à purifier.

Digitized by Google

d'erreur, il nous restait à nous préoccuper de trouver une méthode de dosage de l'acide salicylique que ne pourrait affecter la première.

Dosage de l'acide salicylique par le brome (procédé Elion) (1).

Nous avons repris un procédé indiqué par Elion, en 1888, pour le dosage de l'acide salicylique dans les denrées alimentaires. Ce procédé, qui a été fort peu utilisé jusqu'ici, sans doute parce qu'il offre l'inconvénient d'imposer quelques manipulations, présente l'avantage d'être purement gravimétrique. Nous verrons plus loin que les indications peu détaillées d'Elion dans son mémoire original et le petit nombre de dosages qu'il fit pour en vérifier l'applicabilité, sur des solutions pures d'acide salicylique, ne permettaient pas de l'utiliser sans nouvelles recherches pour l'acide salicylique fabriqué par les extraits d'organes. Autant il nous fut facile d'atteindre des résultats satisfaisants en partant de solution pure d'acide salicylique de titre connu, autant il nous fut difficile de parvenir au même but dans le cas d'acide salicylique extrait, par l'éther, des liquides organiques.

Le principe du procédé Elion est le suivant : Quand on ajoute à une solution d'acide salicylique de l'eau de brome en excès, il se forme, selon Benedikt, du tribromophénate de brome, $C^6H^2Br^3OBr$, qui, en présence de

(1) Elion, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1888, t. VII, p. 211.

Digitized by Google

KI, donne du tribromophénate de potassium. En solution acide, ce dernier donne $C^6H^2Br^3OH$, tribromophénol insoluble dans l'eau et très soluble dans l'éther. La distillation dans la vapeur entraîne, à condition qu'elle soit acide, le tribromophénol $C^6H^2Br^3OH$, que l'on peut peser.

Elion, qui a préconisé son procédé pour le dosage de l'acide salicylique dans les denrées alimentaires, lave avec une lessive alcaline l'éther qui a servi à extraire l'acide cherché; ce dernier passe dans la couche aqueuse dont on réduit le volume par évaporation au bain-marie; on acidule avec H^2SO^4 et on ajoute une solution aqueuse de brome en excès; on ajoute KI et l'on décolore par le sulfite alcalin; on distille dans la vapeur d'eau, on extrait avec un peu d'éther le tribromophénol, on évapore au bain-marie et on pèse le résidu :

$$C^6H^4, CO^2H, OH = PM\ 138; \quad C^6H^2Br^3OH = PM\ 328.$$

Le coefficient théorique d'analyse serait donc $\frac{328}{138} = 2.37$, par lequel il faudrait diviser le poids du tribromophénol obtenu pour réduire en acide salicylique.

En réalité, comme Elion l'avait déjà observé dans ses peu nombreux dosages de contrôle, ce diviseur est un peu élevé quand on a affaire à des quantités faibles d'acide salicylique, 50 à 100 milligrammes par exemple.

Il faut, selon nous, abaisser ce diviseur à 2.1. On trouve alors, par exemple, les résultats suivants pour 50 milligrammes d'acide salicylique :

50 milligrammes d'acide salicylique dans 50 centimètres cubes d'eau + 10 centimètres cubes d'eau de brome (solution saturée de brome dans l'eau additionnée de $^1/_2$ KBr par litre, soit 59 grammes pour augmenter la concentration

Digitized by Google

en brome dissous). L'essai est répété plusieurs fois et donne successivement :

51, 49, 49.2, 48.8, 49.1, 48.9, 50, 50, 51 ; soit en moyenne 49.7,

résultat d'autant plus satisfaisant qu'au cours de ces essais, des variations volontaires des conditions de l'opération furent introduites à dessein. L'erreur moyenne est de 0.6 °/₀ et l'on peut admettre l'exactitude du procédé à 3 °/₀ ou 4 °/₀ près.

Toutefois, dès que l'on doit opérer sur des produits extraits par l'éther des liquides organiques, la méthode devient fort inexacte si l'on n'observe pas rigoureusement certaines précautions indispensables.

Nous ne pouvons, en tout cas, nous rallier au mode d'application de sa méthode proposé dans ce cas par Elion lui-même; le lavage par l'alcali de l'éther d'extraction ne nous a pas donné de bons résultats.

Nous préférons donc la distillation de l'éther au bain-marie, à chaleur douce; l'éther est ainsi récupéré et peut être purifié. Après cette distillation, le résidu repris par l'eau ne peut être immédiatement traité par le brome. Il faut, au contraire, éliminer par un *courant d'air prolongé* toute trace d'éther, traitement qui provoque la précipitation fréquente d'une quantité variable d'acide salicylique.

L'éther une fois éliminé, on réchauffe doucement le liquide pour dissoudre le précipité ou le trouble, puis on le refroidit avant d'ajouter le brome. Si les précautions n'ont pas été observées, il se produit un phénomène curieux dont nous n'avons pu pénétrer le mécanisme jusqu'ici : l'apparition d'une phase liquide nouvelle, très visqueuse et très riche en brome, comme l'indique sa

Digitized by Google

couleur rouge foncé. Elle apparaît en gouttelettes plus ou moins volumineuses qui s'agglomèrent parfois au fond du ballon. Ce phénomène est toujours suivi d'un déficit considérable, qui peut atteindre 50 °/₀, en tribromophénol à la distillation. Le tribromophénol incorporé à cette phase en même temps que le brome n'est donc plus remis en liberté lors du traitement par l'iodure potassique. Trois choses paraissent nécessaires à la production de cette phase nouvelle, non miscible à l'eau et quasi sirupeuse : 1° de l'éther; 2° une température un peu plus élevée que la température ordinaire; 3° une concentration de l'acide salicylique supérieure à la saturation, ou simplement l'acide salicylique solide dans le liquide à bromer.

Nous signalons spécialement cette cause d'erreur parce qu'elle nous a paru curieuse; nous allons maintenant décrire la manière d'opérer qu'il faut suivre à la lettre pour éviter toute chance d'inexactitude.

L'extrait éthéré, provenant de l'épuisement du liquide organique en expérience, est distillé au bain-marie dans un ballon tubulé raccordé à un réfrigérant; l'éther ainsi récupéré est mis à part pour être soumis à une purification que nous indiquerons. Le résidu de la distillation est additionné dans le ballon de 50 à 100 centimètres cubes d'eau distillée, suivant le cas, et la tubulure du ballon mise en liaison avec la trompe, tandis qu'un tube plongeant, fixé par un bouchon dans le col du récipient, permet l'accès de l'air. On élimine ainsi facilement à froid l'éther, tandis que, au contraire, le chauffage du ballon au bain-marie ne provoque pas l'élimination totale. Quand tout l'éther a été expulsé, on chauffe doucement le liquide vers 50°, puis on le refroidit et on ajoute 10 cen-

Digitized by Google

timètres cubes d'une solution aqueuse, à 59 grammes KBr par litre, saturée de brome. Après une heure au moins de repos, on ajoute au liquide une solution concentrée d'iodure potassique jusqu'à coloration brun foncé; puis on décolore avec une solution d'abord concentrée, puis diluée de Na^2SO^3, de manière à terminer la décoloration en présence d'empois d'amidon, avec une solution très faible de sulfite. Au moment où la décoloration touche à sa fin, on ajoute 50 à 100 centimètres cubes d'eau distillée bouillante, on achève la décoloration, puis on porte le ballon à l'appareil de distillation dont on a tenu prêt à bouillir le générateur de vapeur d'eau. Nous évitons ainsi la reproduction abondante de l'iode libre pendant l'attente de l'ébullition. La distillation est conduite avec un courant de vapeur rapide. Le précipité de tribromophénol obtenu est redissous au contact de l'eau par un volume d'éther variable (100 à 300 centimètres cubes suivant le volume d'eau). S'il se trouve coloré par l'iode, on secoue l'éther en présence d'un peu de sulfite dissous dans l'eau, mais on ne peut dans ce cas laisser séjourner en présence les deux liquides qu'il faut séparer dès que faire se peut.

L'éther est alors évaporé au bain-marie dans une capsule en platine (le grimpage étant fort intense dans la porcelaine) dans laquelle on enfonce, presque jusqu'au niveau du liquide, un entonnoir renversé raccordé à la trompe. Si l'éther a été bien séparé, le précipité obtenu est presque toujours sec.

Exemples : 50 milligr. d'acide salicylique + 50 c. c. d'eau, secoués de temps à autre pendant vingt-deux heures avec 800 c. c. d'éther, ont donné *0gr051*.

Digitized by Google

Le même essai, mais avec 100 c. c. d'eau, a donné *0gr050.7*.

Autre essai : 50 milligr. d'acide salicylique + 40 gr. de $NaHSO^3$ + 50 c. c. d'eau — 800 c. c. d'éther, secoué pendant cinq heures = *0gr0509*.

0gr050 d'acide salicylique + 80 c. c. d'eau + 35 gr. de $NaHSO^3$ — 800 c. c. d'éther, secoué pendant vingt heures = *0gr049*.

Ces essais montrent péremptoirement l'exactitude de la méthode pratiquée comme ci-dessus, même lorsqu'on a affaire à un extrait éthéré en présence de bisulfite, car il ne peut être question ici d'atteindre la précision de certaines méthodes analytiques courantes de la chimie inorganique. Il nous reste à étudier de quelle manière et dans quelle mesure elle est applicable au dosage de l'acide salicylique dans les extraits d'organes.

Extraction de l'acide salicylique des extraits d'organes.

Toutes nos expériences furent pratiquées sur les extraits de foie de veau frais apporté au laboratoire immédiatement après l'abatage. Le liquide d'extraction fut au début le chlorure sodique à 0.9 % additionné de toluol, puis, dans la suite, le fluorure sodique à 0.65 % et, par conséquent, approximativement isotonique. Abelous a été le premier à employer ce dernier liquide pour les expériences sur les oxydations dans les extraits d'organes. On sait depuis Arthus (1) que NaFl suspend l'activité cellulaire.

---

(1) Arthus et Huber, *Archives de physiologie*, 1892, p. 65. L'emploi du fluorure de Na a été d'abord préconisé par Tappeiner, *Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, t. XXVII, p. 108.

Digitized by Google

Ces extraits étaient de plus, suivant les cas, alcalinisés plus ou moins fortement. A la sortie du bain thermostatique (1) où s'accomplissait l'oxydation, les extraits étaient portés à une température de 80° et additionnés à ce moment de 2 à 3 centimètres cubes de H^2SO^4 à 30 °/₀ environ. On continuait de chauffer tout en agitant à l'aide du thermomètre jusqu'à 85°. Dans ces conditions, nous obtenions toujours une coagulation nette, une clarification presque complète du liquide et une filtration commode. Pour cette dernière opération, on recouvrait le filtre de papier d'un fragment d'*étamine* fine sur laquelle s'accumulait la masse principale de coagulum; grâce à cette disposition, ce dernier pouvait être facilement repris par une extraction complémentaire. Il est en effet très difficile d'en faire sortir les dernières traces d'acide salicylique, et nous étions forcés de reprendre trois et quatre fois le coagulum restant par 400 à 500 centimètres cubes d'eau bouillante dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. L'acide salicylique paraît happé par l'albumine, et une addition d'un peu d'acide sulfurique normal à chaque extraction nouvelle semble en favoriser la libération : en distillant dans la vapeur d'eau un coagulum incomplètement lavé, on n'obtenait dans la

(1) Le thermostat employé dans ces expériences était muni du régulateur à toluol décrit par l'un de nous, et qui permet de maintenir pendant un temps quelconque une température parfaitement constante. On sait que l'emploi de ce liquide essentiellement dilatable présente des difficultés pour un réglage de longue durée, parce que le toluol franchit rapidement l'espace situé entre le mercure et le verre du régulateur. Dans notre thermostat, cet inconvénient est supprimé entièrement par un moyen simple. (*Travaux de l'Institut Solvay*, t. VII.)

Digitized by Google

liqueur de condensation aucune coloration par $FeCl^3$, mais celle-ci apparaissait rapidement si l'on ajoutait un peu d'H^2SO^4 dans le ballon contenant le coagulum. L'interprétation de cette expérience n'est pas exempte d'équivoque, évidemment, et l'on pourrait croire que l'apparition des vapeurs d'acide salicylique est due à l'influence de H^2SO^4 sur la volatilité de l'acide salicylique (rétrogradation de la dissociation).

En présence d'H^2SO^4, la dissociation de l'acide salicylique dissous rétrograde en effet, et il en résulte une augmentation de la concentration en molécules neutres d'acide salicylique. Ce sont elles qui donnent naissance à des vapeurs, les ions étant par nature fixes.

Ce qui nous fait croire qu'il s'agit bien d'une influence chimique de l'H^2SO^4 sur une combinaison partielle de l'acide salicylique et de l'albumine, c'est que SO^4H^2 provoque l'apparition immédiate de l'acide salicylique; la première hypothèse exigerait plutôt une simple accélération de la distillation de l'acide salicylique. Cette manière de voir expliquerait en tout cas les difficultés considérables qu'oppose à l'extraction totale de l'acide salicylique, la présence des matières albuminoïdes; nous allons voir qu'elles sont très grandes et quasi impossibles à vaincre totalement.

Ce que nous avons dit de la manière de procéder à l'épuisement du coagulum des extraits, suffit à faire comprendre que la masse liquide contenant l'acide à doser était pour chaque ballon en expérience toujours très considérable et souvent supérieure à 2 litres, circonstance aussi favorable que possible à la mise en liberté totale de l'acide salicylique.

A ce point de vue, on n'aurait pu opérer plus rigou-

Digitized by Google

reusement que nous l'avons fait. D'autre part, la réduction de volume de ce liquide se poursuivait au bain-marie après alcalinisation nette du liquide, et l'expérience montre que dans ces conditions, la volatilisation du salicylate de soude est inappréciable. En revanche, il y a pendant ce traitement une destruction très abondante et active, accompagnée de noircissement intense de l'aldéhydate salicylique de soude présent; ce phénomène, qui ne donne lieu, comme nous l'avons constaté expérimentalement, à aucune production dosable d'acide salicylique, est évidemment favorable et de nature à faciliter la séparation complète de l'aldéhyde en provoquant la destruction partielle.

Et pourtant, bien qu'il ne pût s'accomplir aucune perte par volatilisation, nous observâmes bien vite dans des essais témoins où une quantité d'acide salicylique connue était ajoutée à un extrait d'organe, à l'exclusion de toute trace d'aldéhyde, la disparition constante de quantités parfois très notables d'acide salicylique.

Or nous avons montré au chapitre précédent que, même en présence de sulfite et après extraction par l'éther, notre méthode permet de retrouver intégralement l'acide à doser. C'est donc bien quand on substitue à l'eau, ou à un liquide salin exempt de matières organiques, un milieu aqueux *riche en albuminoïdes* comme l'extrait d'organe, que l'extraction de l'acide salicylique devient difficile et impossible en totalité.

La supposition que nous avons faite d'une liaison chimique partielle entre ce corps et certains albuminoïdes se présente donc logiquement à l'esprit et nous rechercherons par voie d'expériences si elle est vérifiée.

Pour le moment, voyons à quels résultats nous conduisirent nos premiers dosages. Ils furent au début très

Digitized by Google

inconstants, avant que nous eussions établi les règles fixes de notre mode d'opération, mais il apparut dès l'abord que les pertes en acide salicylique grandissaient avec la quantité à extraire (1).

Exemples :

Acide salicylique ajouté à l'extrait en mgr.		Acide salicylique trouvé.	Moyenne.
10		9.3	
10		9.2	8.5
10		7	
25		20	19.5
25		19	
50		42.9	
50	La coagulation est pratiquée tantôt immédiatement, tantôt après un certain temps de contact entre l'acide et l'extrait	40.9	39.1
50		45.5	
50		35.6	
50		37.7	
50		38.5	
50		38.3	
50		36.2	
50		38	
50		37	
50		40	

(1) Il suffit de considérer les moyennes pour constater que le déficit moyen est approximativement le même pour les quantités faibles. L'accroissement du déficit avec la quantité n'est donc qu'apparent.

Digitized by Google

L'accroissement apparent du déficit en acide salicylique avec la concentration de l'acide à extraire pouvait faire croire que ce déficit est, avant tout, provoqué par le volume insuffisant de dissolvant employé pour l'extraction, mais il n'en est rien. L'augmentation du volume d'éther bien au delà des volumes suffisants pour l'épuisement total des substances extractives, ou l'extraction par lavages successifs avec des quantités notables d'éther (jusqu'à 1,200 centimètres cubes pour 50 centimètres cubes de liquide aqueux), sont, en effet, impuissants à diminuer le déficit. Il est donc probable qu'une portion de l'acide salicylique reste combinée sous une forme stable à quelque matière organique présente dans les extraits d'organes.

Dans la pensée que cette matière est vraisemblablement de nature albuminoïde, nous avons recherché par la méthode des conductivités électriques si la combinaison se réalisait entre l'acide salicylique et une albumose mise obligeamment à notre disposition par M. le Dr Zunz. Cette albumose possédait une certaine conductivité, mesurable et voisine de celle d'une solution d'acide salicylique à 0.1 %; leur mélange produisait un abaissement notable de la conductivité totale.

Exemples :

x = à 18°		Premier essai.	Second essai.
50 c. c. d'acide salicylique (0.1 %) + 50 c. c. d'eau	=	0.000,498	0.000,495
50 c. c. de solution d'albumose + 50 c. c. d'eau	=	0,000.465	0.000,471
50 c. c. d'acide salicylique + 50 c. c. d'albumose	=	0.000,57	0.000,60

Digitized by Google

Le mélange a été chauffé, puis refroidi avant la mesure.

S'il n'y avait eu aucune réaction chimique (ni aucune rétrogradation de dissociation due à l'action nouvelle des ions), la conductivité du mélange aurait dû se trouver égale à la somme des deux premières, soit 0.000963 dans le premier essai et 0.000966 dans le second. Elle s'est trouvée notablement affaiblie, et l'existence d'une réaction des deux composants paraît vérifiée.

Il est toutefois évident que cette vérification, pour avoir toute force probante, eût dû pouvoir être exécutée avec une solution d'albumose de conductivité nulle, ce qui est malheureusement impossible; la nature des ions qui donnent à l'albumose sa conductivité nous est, en effet, inconnue, et une influence éventuelle de ces ions sur ceux de l'acide salicylique était possible.

L'extraction de l'acide salicylique d'un extrait d'organe n'est en tout cas jamais totale; la quantité la plus grande d'acide extrait oscille à quelques pour cent près autour des quatre cinquièmes de la quantité totale, quelle que soit la méthode d'extraction et de coagulation. Le tableau de la page 596 résume, en effet, des résultats obtenus avec des modes opératoires variés à dessein. Rapprochons encore à ce point de vue les résultats obtenus avec une quantité d'acide salicylique de 50 milligrammes additionnée à 250 centimètres cubes d'extrait de foie de veau, traité de deux manières différentes.

Dans le premier cas (A), le liquide aqueux acidulé par la coagulation, puis alcalinisé et ramené par évaporation au bain-marie à un volume de 100 centimètres cubes acidulé par HCl et extrait avec 800 centimètres cubes d'éther, on a :

A 1° = 0gr043,5 2° = 0gr041

Digitized by Google

(B) Deuxième méthode : le liquide alcalin est évaporé à sec, puis broyé et épuisé avec trois fois 50 centimètres cubes d'alcool à 95° et un peu de sable; on filtre, le liquide alcoolique additionné d'eau est privé d'alcool par évaporation, puis acidulé et extrait par 800 centimètres cubes d'éther.

B 2° = 0gr042,5 2° = 0gr041,2 3° = 0gr040

De même on retrouve avec 75 milligrammes d'acide salicylique :

B 0gr051; 0gr051,4; 0gr053,5

soit un déficit de plus de $^1/_5$ du total (nous voyons de nouveau ici que le déficit croît avec la quantité d'acide salicylique disponible).

Le déficit en acide salicylique est donc bien à peu près constant et le même en A et en B. [La marche B est celle d'Abelous et de ses collaborateurs (1).] On l'imputerait à tort à un défaut d'extraction : les résidus séparés de la

(1) Nous avons trouvé que la solubilité du salicylate sodique dans l'alcool à 95 °/o est beaucoup moindre que dans l'eau : 5 centimètres cubes d'alcool à 95 °/o sont saturés par 1gr65 environ, 5 centimètres cubes d'eau par 4gr1 ; de même la vitesse de dissolution est beaucoup plus grande dans l'eau que dans l'alcool. Il ne paraît donc pas rationnel de substituer l'alcool à l'eau pour extraire le salicylate sodique du résidu alcalin; cette manière de procéder, qui est celle d'Abelous, présente pourtant un avantage : l'emploi de l'alcool a pour effet d'éliminer du liquide à traiter par l'éther un grand nombre de matières qui donnent facilement naissance, pendant l'agitation, à des gelées rendant l'extraction difficile. Aussi lui donnons-nous la préférence.

Digitized by Google

couche éthérée et repris par de l'éther nouveau ne cèdent, en effet, aucune trace d'acide salicylique. A part l'hypothèse (1) d'une combinaison stable partielle de l'acide salicylique avec un élément de l'extrait (probablement de nature albuminoïde), il ne resterait, par conséquent, que celle d'une destruction partielle de cet acide dont la stabilité est pourtant réelle.

Quoi qu'il en soit, il existe donc dans la détermination de l'activité oxydante des organes par la formation d'acide salicylique une cause d'erreur fondamentale et insurmontable, pensons-nous; elle a pour effet de diminuer l'oxydation apparente, si on fait abstraction des autres erreurs ou si on les élimine comme nous l'avons fait. Cette erreur tend à être compensée en partie par la séparation toujours un peu imparfaite de l'aldéhyde salicylique; chez nos devanciers, elle s'est trouvée, au contraire, contrebalancée largement par les erreurs antagonistes beaucoup plus fortes dont nous avons montré l'existence. (Aussi voyons-nous ces auteurs récolter en des temps plus courts et avec des extraits plus dilués, des quantités plus grandes d'acide salicylique : voir Medwedew par exemple.)

Il résulte évidemment de tout ceci qu'il serait souhaitable de voir remplacer par d'autres « test » les deux réactifs dus à Schmiedeberg, car l'alcool benzylique présenterait, en effet, des difficultés au moins aussi grandes d'application que l'acide salicylique dans des recherches

---

(1) L'hypothèse d'une oxydation de l'acide salicylique par l'extrait peut être écartée, car le déficit se produit quand on ajoute l'acide salicylique à un extrait déjà coagulé.

Digitized by Google

quantitatives, et nous avons abandonné les tentatives que nous avions faites dans cette voie (1).

D'autre part, l'introduction d'un « test » nouveau, capable de donner plus de certitude aux recherches, est beaucoup moins aisée qu'on ne pourrait le penser à première vue. Abstraction faite de la nécessité de pouvoir séparer et doser rigoureusement le produit d'oxydation, il faudrait que le corps choisi fût totalement inoxydable à l'air, aux températures comprises entre 20 et 90°; c'est là une condition difficile à remplir et à laquelle l'aldéhyde salicylique satisfait pleinement (2). On doit reconnaître qu'à ce point de vue le choix fait par Schmiedeberg fut extrêmement judicieux, et nous ne pouvons encore

---

(1) Chose singulière, l'alcool benzylique paraît subir dans l'action des extraits d'organes une oxydation complexe. Les produits d'oxydation donnent, en effet, par alcalinisation une couleur jaune franc, comme celle qu'on obtient par l'action de l'alcali sur l'aldéhyde salicylique. Nous avons trouvé, en effet, que cette dernière est un indicateur sensible (pseudo-acide de Hantsch) et qu'en solution pure de ces deux substances, on peut doser, avec l'aldéhyde salicylique comme indicateur, l'acide salicylique présent. Le jaunissement survient quand l'acide salicylique est exactement neutralisé. Or l'aldéhyde benzoïque ne possède pas ce caractère. L'alcool benzylique (Kahlbaum) produirait donc au moins sous l'influence de l'extrait d'organe de l'acide benzoïque et de l'aldéhyde salicylique.

(2) *Expérience*. Trois portions *a*, *b*, *c* de 400 centimètres cubes de solution NaCl à 0.9 °/₀ + $0^{gr}4$ Na^2CO^3 + $0^{cc}5$ aldéhyde salicylique sont placés à 60°, *a*) pendant cent vingt heures dans un courant d'oxygène; *b* et *c* pendant septante-huit heures; dans *b*, on fait le vide au préalable; dans *c* passe un courant d'oxygène. Pendant l'expérience, l'aldéhyde se décompose et charbonne abondamment, mais il n'y a pas d'oxydation en acide salicylique : *a*) donne $0^{gr}004$; *b*) $0^{gr}003$; *c*) $0^{gr}005$ comptés en acide salicylique. Ces quantités minimes sont dues, comme nous l'avons dit, à l'imperfection de l'extraction de l'aldéhyde.

Digitized by Google

aujourd'hui que nous y rallier. Une erreur, dès que sa valeur moyenne devient *à peu près* constante et qu'elle peut être estimée, perd du reste un peu de sa gravité. Au surplus, comme nous le verrons bientôt, la complexité des liquides organiques suffirait à atténuer dans tous les cas l'exactitude des meilleurs procédés de dosage. Aussi, dans un tel domaine de recherches, faut-il se résigner à subir, en s'efforçant tout à la fois de les amoindrir et de les évaluer, les causes des erreurs intrinsèques de la méthode.

Nous allons, par conséquent, décrire maintenant complètement la marche générale de nos expériences.

Marche générale d'une expérience.

Nous espérons que l'on trouvera légitime la place prépondérante accordée dans ce mémoire à l'étude des méthodes appliquées à la recherche des oxydases, étude qui avait été trop négligée jusqu'aujourd'hui ; nous nous sommes efforcés de limiter l'étendue de notre exposé, mais nous n'avons pas cru pouvoir mettre en suspicion, sans preuves immédiates et suffisantes, des données qui ont déjà pris une place dans la science. Nous nous efforcerons en revanche d'exposer avec sobriété nos expériences et la critique des théories.

Dans toutes nos expériences, nous avons employé le foie de veau, pris à l'abattoir immédiatement après la mort de l'animal. D'après les recherches antérieures, le foie occupe en effet une place prépondérante dans la hiérarchie des organes rangés au point de vue de leur pouvoir oxydant.

Digitized by Google

Au début de nos expériences, nous avons employé des extraits salés (NaCl à 0.9 °/₀) additionnés de toluol; puis, dans la suite et exclusivement, des extraits d'organes faits avec du NaFl à 0.65 °/₀ approximativement isotonique au sérum sanguin; dans ce liquide, la vie cellulaire, comme l'a montré Arthus, est suspendue.

Le foie de veau haché, puis pulvérisé avec du sable, au mortier, est mis en suspension (environ deux heures après la mort) dans l'eau fluorée (200 à 300 grammes de foie pour un litre NaFl à 0.65 °/₀). On laisse décanter vingt heures environ à la glacière et on siphonne la portion du liquide surnageant au-dessus d'un volumineux sédiment. L'extrait contient toujours une petite quantité de sang.

On alcalinise avec Na^2CO^3, et le liquide, bien agité avant chaque prise de liquide pour maintenir l'homogénéité, est divisé en portions convenables (le plus souvent 300 centimètres cubes, correspondant par conséquent presque toujours à 100 grammes d'organe); celles-ci sont enfermées dans des bouteilles semblables que l'on porte au bain d'eau thermostatique, muni d'un régulateur décrit par l'un de nous (1) et qui permet d'obtenir pendant un temps quelconque, plusieurs semaines ou même plusieurs mois, une température rigoureusement constante.

La température des essais fut le plus souvent réglée à 40° avec une variation maxima inférieure à 0°05; la capacité de notre appareil était de 40 litres d'eau.

Dans la plupart des cas, nous ajoutions l'aldéhyde (aldéhyde salicylique purissime de Kahlbaum) en quantité

---

(1) O. Dony-Hénault, *Travaux de l'Institut Solvay*, t. VII, et *Bulletin de la Société chimique*, 1905.

Digitized by Google

telle qu'elle pût se dissoudre entièrement dans le volume d'extrait employé; la solubilité en est limitée (1). (Voir ci-dessous.)

C'est donc à tort, selon nous, que certains auteurs en emploient un grand excès; dans ce cas, en effet, les vitesses de réaction ne sont plus celles qu'on observe dans un système homogène, mais bien dans un système hétérogène à deux phases.

Les ballons, soigneusement fermés par un bouchon de caoutchouc recouvert de gomme laque, étaient le plus souvent évacués, à la trompe à eau, aussi complètement que possible et tous pendant le même temps, puis fermés par une pince à vis puissante. Le vide s'y maintenait parfaitement plusieurs jours au besoin et était, du reste, contrôlé à la fin de chaque expérience; nous adoptâmes le mode « anaérobie » pour les expériences dès que nous pûmes contrôler expérimentalement la découverte d'Abelous touchant l'influence nuisible de l'air et de l'oxygène sur l'oxydation de l'aldéhyde salicylique.

Le séjour au thermostat terminé, le contenu des ballons d'essai refroidis puis remis en communication avec l'air est déversé dans un vase de Berlin et chauffé, sous agitation constante avec un thermomètre, jusqu'à 80°; à cette température, on ajoute 2 à 3 centimètres cubes d'H^3SO^4 dilué (20 c.c. d'eau + 10 c.c. d'H^2SO^4 à 66 B^e) et on continue de chauffer jusqu'à 85°. On laisse alors refroidir et l'on obtient ainsi régulièrement, après dépôt

(1) Une solution aqueuse saturée à 18° d'aldéhyde salicylique contient, d'après un dosage au brome, 0.376 d'aldéhyde pour 100 centimètres cubes, et d'après un titrage alcalimétrique imprécis par NaOH et la phénolphtaléine, entre 0gr366 et 0gr402.

Digitized by Google

du coagulum volumineux, un liquide clair que l'on peut filtrer aisément en surmontant le papier plissé d'un fragment d'étamine où se déposent les parcelles solides qu'on peut alors reprendre, la filtration terminée, pour les épuiser par trois contacts successifs avec 400 à 500 centimètres cubes d'eau bouillante aiguisée d'H^2SO^4, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant.

Toutes les eaux de lavage sont réunies, dans une grande capsule, au filtrat primitif, alcalinisées par Na^2CO^3 et un peu de NaOH libres et évaporées soit jusqu'à très petit volume (50 centimètres cubes), soit jusqu'à sec (en cas de traitement par l'alcool), ce qui est préférable.

Dans ce dernier cas, le résidu sec alcalin et contenant l'aldéhydate et le salicylate sodique est broyé à même la capsule, à l'aide d'un pilon de mortier, avec de l'alcool à 95 % et un peu de sable (3 portions de 50 à 60 centimètres cubes d'alcool). Le liquide alcoolique est passé sur un petit filtre, puis, additionné de son volume d'eau, il est ramené au bain-marie à un volume de 50 à 100 centimètres cubes d'eau exempte d'alcool. On neutralise par HCl, puis on ajoute 40 grammes de bisulfite sodique solide et on laisse pendant vingt-quatre heures en contact dans un grand flacon de 2 litres bouché à l'émeri. La couche aqueuse y occupe ainsi une épaisseur très minime, de quelques millimètres seulement, circonstance évidemment favorable à l'extraction de l'acide salicylique par l'éther, que l'on pratique en une heure par trois portions successives de dissolvant (vingt minutes pour chacune) de 300 centimètres cubes environ (quantité que l'on peut augmenter quand on prévoit une récolte abondante d'acide salicylique), sous agitation fréquente et presque continue, mais pas trop brusque (faute de quoi les couches

Digitized by Google

deviennent inséparables par formation d'une phase visqueuse complexe).

Les portions d'éther sont décantées à mesure dans un ballon distillatoire de 1,200 centimètres cubes à tubulure latérale, où elles se trouvent finalement réunies.

Le ballon est placé au bain-marie à une douce température et raccordé à un réfrigérant vertical par sa tubulure; l'éther distille et est ainsi récupéré (voir plus loin le traitement de ce liquide). Après évaporation de l'éther, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau environ et on place dans le ballon un tube terminé par un bout effilé pendant qu'on appelle, à l'aide de la trompe raccordée à la tubulure latérale, un courant d'air pas trop rapide. Tout l'éther est ainsi rapidement éliminé à froid. On réchauffe le ballon à 50° pour redissoudre ce qui a pu précipiter, puis on le refroidit et enfin on ajoute 10 centimètres cubes de solution de brome dans KBr à 70 gr. par litre, et on laisse reposer pendant quelques heures. Après quoi on traite par IK et le sulfite, puis on distille dans la vapeur d'eau avec les précautions indiquées précédemment (voir dosage par le brome).

Le tribromophénol est finalement, comme nous l'avons vu, pesé dans le platine après évaporation de l'éther au bain-marie.

On voit que les opérations nécessaires pour un essai sont un peu laborieuses et demandent un outillage déjà encombrant; cette circonstance impose jusqu'à un certain point une limitation des expériences, et il devient en effet impossible de multiplier à souhait le nombre des objets d'épreuve et de contrôle; elles sont aussi assez dispendieuses. L'éther peut être heureusement récupéré et réemployé en lui faisant subir un traitement approprié. Nous

Digitized by Google

avons trouvé convenables un ou deux lavages au permanganate alcalin (pour 3 à 4 litres d'éther, 40 grammes de $KMnO^4$ et 3 à 4 grammes de NaOH, dissous dans un litre d'eau); on lave encore à l'eau, puis on redistille. Ce lavage est également avantageux avec l'éther du commerce dont il élimine tout l'alcool. Nous avons constaté aussi dans plusieurs essais que l'éther récupéré pouvait être réemployé sans aucun inconvénient, après ce traitement.

Maintenant que nous avons à dessein discuté les méthodes de nos devanciers et exposé la nôtre, nous allons exposer aussi brièvement que possible la manière dont s'accomplit dans les extraits de foie de veau fluorés l'oxydation de l'aldéhyde salicylique.

Oxydation de l'aldéhyde salicylique par l'extrait fluoré de foie de veau.

Nous avons signalé déjà dans l'introduction de ce mémoire la découverte d'Abelous (1) relative à l'influence de l'oxygène sur l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par les extraits d'organes. Nos expériences la confirmèrent pleinement : l'oxygène exerce une influence nuisible sur l'oxydation de l'aldéhyde, et on peut augmenter dans de fortes proportions la récolte d'acide salicylique, soit en évacuant au préalable à l'aide de la trompe les flacons d'essai, comme l'ont fait Abelous et Aloy, soit en y faisant passer un courant de gaz hydrogène, comme nous l'avons

(1) Abelous, *loc. cit.*

Digitized by Google

fait. Dès lors, le travail à l'abri de l'air s'imposait dans l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde, et nous l'avons adopté puisqu'il fournit alors le résultat optimum.

Mais la découverte d'Abelous enlève évidemment aux travaux antérieurs de ce chercheur une bonne part de leur portée et jette la confusion dans les idées, car les mêmes observateurs qui avaient attribué l'oxydation de l'aldéhyde à une oxydase respiratoire proprement dite, empruntant de l'oxygène à l'air et dégageant de l'acide carbonique (dont ils avaient cru observer et mesurer la production), sont maintenant forcés d'abandonner ce point de vue et ils se contentent, pour se mettre d'accord avec leurs observations, d'attribuer à l' « enzyme » le pouvoir de dissocier des combinaisons qui ne se dissocient pas spontanément dans le vide à 38° et cèdent leur oxygène, sous l'action du ferment, à l'aldéhyde salicylique. Réduite à ce rôle bien modeste, l' « oxydase », il faut l'avouer, n'a plus d'importance sérieuse; elle se trouve dépouillée de sa fonction essentielle, caractéristique, qui est d'activer le pouvoir comburant de l'oxygène; elle ne sert plus qu'à faciliter l'oxydation de l'aldéhyde par un corps oxydant préexistant; elle est, dès lors, assimilable à un catalyseur vulgaire, tel que le sulfate ferreux par exemple, capable de favoriser l'oxydation de KI par H^2O^2; de l'enzyme elle ne conserve plus qu'une propriété saillante, sa labilité aux températures élevées, car le chauffage d'un extrait à 90° la dépouille de son activité oxydante. Ce critérium devient lui-même suspect si l'on réfléchit à l'hypothèse d'Abelous. On peut se demander, en effet, *si la substance oxydante active, de nature instable, dont il admet l'existence, conserve à une température plus*

Digitized by Google

élevée la stabilité qu'on lui attribue à 58°; sa dissociation lente à cette température peut très bien se trouver notablement accélérée à une température plus élevée. On aboutit alors à ce résultat que l'influence suspensive de la chaleur sur la formation de l'acide salicylique se ramènerait non plus à l'action générale de cet agent sur l'enzyme, mais simplement à la destruction de la substance oxydante telle qu'elle survient par exemple si l'on élève au voisinage de l'ébullition une solution aqueuse de corps tels que l'acide persulfurique, l'acide percarbonique, leurs sels ou l'eau oxygénée dans certaines conditions. Cette question mérite d'être examinée d'autant plus sérieusement que, nous venons de le dire, l'unique critérium de la nature enzymatique de l'oxydation se trouve ici en jeu.

Dans les expériences qui vont suivre, nous nous efforçons d'apporter quelques éléments à la solution de ce problème délicat. En même temps, nous recherchons quels sont les rapports entre les quantités d'extrait d'enzyme et d'aldéhyde mises en présence (1), l'influence du temps sur l'oxydation, la destruction spontanée de l'enzyme à des températures variables, et d'autres problèmes incidents que nous indiquerons en temps voulu.

Nous avions d'abord espéré mettre en équation ces divers facteurs, conformément aux enseignements de la dynamique chimique, et en tirer parti pour l'interprétation théorique de nos résultats; maintenant que nos expériences sont terminées, nous renonçons à procéder de

(1) Sauf indication expresse, nous envisageons toujours des expériences faites à l'abri de l'air.

Digitized by Google

cette façon : à quoi bon appliquer un instrument délicat à des mesures quasi grossières? Tel l'observateur qui, cherchant à peser à l'air libre, au $0^{mgr}1$, une substance hygroscopique, n'aboutit qu'à augmenter l'erreur.

La complexité des extraits est une cause de variation à laquelle nous ne pouvions nous soustraire, et force nous est, malgré le labeur fourni, de ne prétendre qu'à des résultats approximatifs.

Influence d'une élévation de température sur l'activité oxydante de l'extrait.

A. Avril 1906. 2 kilogrammes de foie pour 8 litres de NaFl à $6^{gr}5$ par litre; action sur H^2O^2; pas de bleuissement avec le gaïac. Extrait presque neutre; on a ajouté 1 gramme de Na^2CO^3 par litre.

Témoins :

	Acide salicylique.
a) 250 c. c. d'extrait frais + 50 c. c. d'acide salicylique à 1 gr. °/₀₀, après un séjour dans le vide pendant quarante-huit heures à 40°, donnent	$0^{gr}043$
b) 250 c. c. d'extrait frais + 50 c. c. d'acide salicylique à 1 gr. °/₀₀, après un séjour dans le vide pendant quarante-huit heures à 40°, donnent	$0^{gr}041$
c) 250 c. c. d'extrait bouilli + 50 c. c. d'acide salicylique + 0.2 c. c. d'aldéhyde, après un séjour dans le vide pendant quarante-huit heures à 40°, donnent	$0^{gr}048$

Digitized by Google

Température et temps de séjour au thermostat :
40° et 48 heures.

TRAITEMENT subi par l'extrait.	QUANTITÉ d'extrait en c. c. (250 gr. foie par litre).	QUANTITÉ d'aldéhyde en c. c.	QUANTITÉ d'acide salicylique produit.	AÉRATION ou non.
Chauffé à 100°, 1/2 h. (liquide inactif vis-à-vis du gaïac et de H^2O^2)	300	0.2	0.006	Vide.
	300	0.2	0.005	
	300	0.5	0.012	
Chauffé à 75°, inactif au gaïac et H^2O^2.	300 (coagulum + liquide).	0.2	0.017	Vide.
	300 coagulé (le filtrat seul).	0.2	0.004	
	300 coagulé (le filtrat seul).	0.2	0.003	Courant d'O.
	300 NaFl à 0.65 °/o (+ le coagulum seul).	0.2	0.003	Vide.

B. Extrait très légèrement alcalin, on ajoute encore 1 gramme de Na^2CO^3 par litre; ne donne rien au gaïac seul, mais bien avec H^2O^2 + gaïac. Quarante-huit heures à 40°. Pour avoir l'homogénéité, on a coagulé par chauffage jusqu'à 80°, 1,200 centimètres cubes d'extrait, filtré et divisé le filtrat (qui bleuissait encore le gaïac + H^2O^2) en quatre parties de 250 centimètres cubes chacune.

Digitized by Google

Témoin de *B* avec 300 centimètres cubes d'extrait frais chacun :

				Acide salicylique.
1) 0.3 c. c. d'aldéhyde + 25 mgr. d'acide salicylique			=	0gr090
2) 0.3 c. c.	—	0 mgr.	—	0gr060

La quantité d'acide salicylique obtenue en 1 surpasse de 30 milligrammes celle obtenue en 2 (au lieu de 25 milligrammes), mais nous savons que deux portions d'extrait n'ont pas exactement la même capacité oxydante (comparez à ci-dessous). Remarquons que l'oxydation dans les filtrats coagulés fournira au total plus d'acide salicylique que les extraits frais où le coagulum se forme pendant l'expérience au contact de l'acide salicylique.

	QUANTITÉ			AÉRATION
	d'extrait en c. c.	d'aldéhyde en c. c.	d'acide salicylique produit.	ou non.
Coagulation à 80°; le filtrat de l'extrait coagulé est encore capable de colorer en bleu le gaïac en présence de H^2O^2; il est nettement alcalin et coloré en rose par l'hémoglobine.	250 (extrait filtré sans le coagulum).	0.3	0.092	Vide.
	idem.	0.3	0.081	
	idem.	0.3	0.008	Courant d'oxygène.
	idem.	0.3	0.010	

C. Même expérience, autre extrait frais du 16 juin, neutre au tournesol, réaction forte avec H^2O^2, rien avec le gaïac seul, bleuissement intense avec gaïac + H^2O^2.

Digitized by Google

	QUANTITÉ			AÉRATION
	d'extrait en c. c.	d'aldéhyde en c. c.	d'acide salicylique produit.	ou non.
Coagulation à 80°. Le liquide obtenu est inactif vis-à-vis de H^2O^2 et du gaïac.	300 (filtrat sans coagulum).	0.3	0.003	Vide.
	idem.	0.3	0.001	
	idem.	0 3	0.003	Vide.
	idem.	0.3	0.002	

Il est aisé de voir, en s'en rapportant aux tableaux précédents, que l'action de la chaleur sur l'activité oxydante de l'extrait vis-à-vis de l'aldéhyde est irrégulière; cette constatation devra être faite plusieurs fois au cours de nos expériences, et nous rechercherons dans la suite la cause de cette irrégularité. Deux organes provenant d'animaux différents, traités de la même manière exactement, ne fournissent pas deux extraits semblables. Ainsi voit-on l'extrait *B* fournir un filtrat actif vis-à-vis du gaïac et H^2O^2, après un court chauffage à 80°, alors que maintes fois l'extrait frais, bien que capable de décomposer H^2O^2 activement, ne possède pas la capacité de bleuir le gaïac en présence de H^2O^2. Il faut remarquer que pour l'extrait *B*, l'activité oxydante a persisté après le chauffage, tant vis-à-vis de l'aldéhyde que vis-à-vis du gaïac; nous n'avons obtenu qu'une seule fois un extrait possédant une telle résistance à l'action de la chaleur, et un pouvoir oxydant aussi fort.

L'expérience précédente met, semble-t-il, en lumière

Digitized by Google

les faits suivants : La chaleur exerce sur l'activité oxydante une action qui dépend avant tout de la nature de l'extrait et varie avec celle-ci; en général, une chaleur même assez prolongée à 100° ne détruit pas entièrement l'activité; un passage court à 80° peut, dans certains cas, laisser subsister une activité considérable.

Afin de pouvoir étudier l'influence de températures moins élevées sur l'activité des extraits, nous avons augmenté la durée du séjour au thermostat et nous avons été ainsi amenés, dans les expériences qui suivent, à observer comment l'activité oxydante d'un extrait s'affaiblit spontanément à des températures variables, quand on maintient l'extrait à l'abri du test réducteur.

Décembre 1906. Extrait neutre à 300 grammes par litre.

Séjour au thermostat pour la détermination de l'activité : quarante-huit heures à 40°.

	QUANTITÉ			MOYENNES.
	d'extrait en c. c.	d'aldéhyde en c. c.	d'acide salicylique recueilli.	
1 Extrait frais mis immédiatement au thermostat .	300 (neutre).	0.3	0.055	0.051
2	idem.	0.3	0.045	
3	idem.	0.3	0.055	
Témoin a) . . .	225 + 75 c. c d'eau contenant 75 mgr. d'acide salicylique.	0	0.064	
Témoin alcalin b)	250 + 50 c. c. d'eau contenant 50 mgr. d'acide salicylique.	0	0.038	
4 Comme 1, 2, 3, mais l'extrait est alcalinisé par Na^2CO^3 .	300 (alcalinisés).	0.3	0.051	0.045
5	idem.	0.3	0.047	
6	idem.	0.2	0.036	

Digitized by Google

Les autres ballons mis en expérience ont tous subi un séjour préalable de quarante-huit heures, avant l'addition de l'aldéhyde et la période d'oxydation de quarante-huit heures à 40°.

SÉJOUR PRÉALABLE.		QUANTITÉ d'extrait en c. c.	d'aldéhyde en c. c.	d'acide salicylique recueilli.	MOYENNES.
7	Sont maintenus à 40° dans le vide. . . .	300 (extrait neutre).	0.3	32	0.034
8		idem.	0.3	31	
9		idem.	0.3	40	
10	Glacière et vide.	idem.	0.3	43.5	0.043
11		idem.	0.3	Accident.	
12		idem.	0.3	42	
13	Glacière et contact de l'air.	idem.	0.3	33	0.035
14		idem.	0.3	37	

Contrairement à l'observation de Medwedew, on voit que l'alcalinisation faible n'a aucune influence excitante sur l'activité; au contraire, elle exercerait plutôt une influence un peu nuisible.

Nous constatons à nouveau les irrégularités de l'oxydation, mais l'influence accélératrice d'une élévation de température sur la diminution spontanée de l'activité n'en reste pas moins évidente. L'extrait, en séjournant à 40°, s'affaiblit plus qu'à la température de la glacière; au surplus, l'oxygène de l'air paraît avoir, à cette tempéra-

Digitized by Google

ture basse, augmenté un peu la destruction de l'activité. On peut donc se demander si cette influence de l'oxygène sur la disparition spontanée de l'activité n'augmenterait pas avec la température, ce qui suffirait à expliquer que l'on ne peut obtenir à une température de 40° une récolte notable en acide salicylique en présence d'oxygène. Les expériences suivantes répondent à cette question.

Janvier 1907. Extrait neutre, décompose H^2O^2, ne bleuit pas le gaïac en présence de H^2O^2. On alcalinise légèrement avec Na^2CO^3.

1. L'extrait est mis immédiatement au thermostat à 40° pendant quarante-huit heures.

	Séjour à :	Extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.	Acide salicylique recueilli.	Moyennes en mgr.
a	. . . . .	300	0.3	43.4	40
b	. . . . .	300	0.3	36	
c	Témoin	300 + 50 mgr. d'acide salicylique.	0	34	Témoin.

2. L'extrait fait avant la période d'oxydation un séjour préalable de quarante-huit heures à des températures variées.

	Séjour à :	Extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.	Acide salicylique recueilli.	Moyennes en mgr.
d	40° dans le vide .	300	0.3	22	17
e	Idem. .	300	0.3	13	
f	Idem. .	300	0.3	16	
g	40° à l'air . . .	300	0.3	12	13
h	Idem. . . .	300	0.3	14	
i	Idem.	300	1.0	23	

Digitized by Google

	Séjour à :	Extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.	Acide salicylique recueilli.	Moyennes en mgr.
j	50°, vide	300	0.3	Accident.	
k	Idem.	300	0.3	19	22
l	Idem.	300	0.3	25	
m	50°, air, témoin .	300	0.3	7	7.5
n	Idem. .	300	0.3	8	
o	Idem. .	300 + 50 mgr. d'acide salicylique.	0	28	Témoin.
p	Glacière, vide . .	300	0.3	26	
q	Idem. . .	300	0.3	31	28
r	Idem. . .	300	0.3	27	
s	Glacière, air. . .	300	0.3	32	
t	Idem. . . .	300	0.3	23	27
u	Idem. . . .	300	0.3	27	
v	Idem, témoin.	300 + 50 mgr. d'acide salicylique.	0	26	Témoin (1).

Le tableau montre encore une fois les oscillations des valeurs obtenues, malgré les efforts faits pour réaliser

(1) Le déficit des *témoins* en acide salicylique est ici plus accentué que d'ordinaire; cela est dû à quelque qualité de l'extrait qui nous échappe. Il en résulte que les valeurs obtenues dans les ballons d'expérience devraient être en réalité à peu près doublées, pour représenter l'oxydation réellement produite. Faisons remarquer encore une fois que nous ignorons comment le déficit se produit et que nous n'avons pu faire pour l'interpréter qu'une hypothèse très vague.

Digitized by Google

une égalité aussi grande que possible des conditions d'expérience.

L'influence accélératrice de l'oxygène sur la diminution spontanée de l'activité participe à l'irrégularité générale; plus marquée à 50°, elle est cette fois nulle à la température basse de la glacière. En revanche, l'influence de la température se trouve encore une fois bien marquée et la disparition de l'activité s'accentue avec l'élévation de la température.

Le déficit en acide salicylique s'accentue, comme le montrent les témoins, avec la durée du temps de contact et avec l'âge de l'extrait.

Les quantités d'acide salicylique produit doivent donc être considérées comme plus grandes en réalité que les valeurs données; de plus, comme on le voit sous la lettre *i*, en augmentant fortement la quantité d'aldéhyde portée en *i* à 1 centimètre cube, on peut élever notablement la valeur de l'acide produit. La capacité oxydante de l'extrait est donc en tous cas supérieure aux valeurs trouvées.

Cherchons maintenant à interpréter l'ensemble des résultats précédents pour nous guider dans des expériences ultérieures.

Les modifications produites par le chauffage de l'extrait peuvent se comprendre de deux manières différentes. Nous avons admis, en effet, qu'à l'abri de l'air, l'oxydation de l'aldéhyde (B) s'accomplit aux dépens de la réserve oxydante d'un corps (A) dont l'enzyme hypothétique (x) aurait pour mission de rendre l'oxygène actif.

Dès lors, l'action destructrice de la chaleur sur l'activité de l'extrait peut provenir de l'affaiblissement du pouvoir diastasique de x aussi bien que d'une désinté-

Digitized by Google

gration spontanée, croissant avec la température, des molécules oxydantes de A. Nous avons déjà fait remarquer l'importance de ce dilemme; si la seconde alternative était vérifiée, le caractère enzymatique de l'oxydation perdrait, en effet, toute évidence et toute nécessité.

Mais la vérification directe est inaccessible : il n'existe pour nous aucun moyen de distinguer, dans les résultats précédents, l'action de la chaleur sur x de celle qu'elle peut exercer sur A, puisque A et x apparaissent et disparaissent toujours ensemble.

De même, la disparition lente de l'activité, parfois accélérée par la présence d'oxygène, qui se produit à température basse est conforme également aux exigences des deux hypothèses, car on connaît beaucoup de substances oxydantes instables, et aussi des enzymes, se détruisant lentement à température ordinaire.

Nous avons rappelé dans notre introduction que ce dilemme se posait déjà pour Medwedew, et qu'il l'a tranché par une affirmation de sentiment. Efforçons-nous de ne pas l'imiter en nous en tenant à une réserve prudente, mais sans négliger de nous procurer les renseignements indirects que pourrait fournir l'expérience.

La loi générale de l'action d'un ferment soluble a été formulée par MM. Bodenstein et Victor Henri, et vérifiée par ce dernier pour plusieurs ferments (invertine, émulsine, maltase, trypsine, etc.); elle a pour expression

$$V = \frac{K \cdot F \cdot a}{1 + ma + ni},$$

où V exprime la vitesse de la réaction au moment t K une constante, F la quantité du ferment, a celle du corps à décomposer au moment t, i la quantité des pro-

Digitized by Google

duits de la réaction au même moment; m et n sont deux constantes indiquant les actions retardatrices exercées par le corps à transformer et les produits de la réaction sur le ferment.

Négligeons, pour notre cas, les valeurs du dénominateur, qui n'ont guère d'importance (1), et nous obtenons une expression très simple, conforme à la loi des masses de Guldberg et Waage : la *vitesse de la réaction* est proportionnelle au produit des masses actives de ferment X et de corps oxydable B.

La nature même des phénomènes nous empêchant de déterminer avec exactitude la vitesse réactionnelle, contentons-nous de déterminer la quantité de produit formé au bout d'un temps constant et pas trop long, en faisant varier les quantités de ferment; il existera évidemment une certaine proportionnalité conforme à la loi de Henri entre la quantité du produit formé et celle du ferment employé. (Il n'est pas nécessaire pour cela que la vitesse du phénomène soit uniforme.)

Influence de la concentration en ferment.

Extrait frais, neutre, additionné de 1 gramme Na^2CO^3 par litre, 300 grammes de foie par litre de NaFl à $6^{gr}5$, donne une réaction avec H^2O^2 et avec H^2O^2 + gaïac = bleuissement.

(1) Remarquons, en effet, que la quantité de produit transformé reste toujours égale à une fraction minime du produit oxydable et se trouve répartie dans un volume très grand de liquide. Par exemple : 75 milligrammes dans 300 centimètres cubes, soit $0^{gr}25$ par centimètre cube ou $1.8\ 10^{-6}$ mol.

Digitized by Google

Séjour au thermostat : vingt-huit heures. Ballons évacués à 10 centimètres de pression, pendant dix minutes.

	Quantité d'extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.	Acide salicylique recueilli.	Moyennes en mgr.
1)	100 extrait + 200 NaFl 6.5 °/o	0.3	0.036	38.5
2)		0.3	41	
3)	200 extrait + 100 NaFl 6.5 °/o	0.3	0.074	62
4)		0.3	0.051	
5)	300 extrait + 0 NaFl 6.5 °/o	0.3	0.053	47.5
6)		0.3	0.042	

Même essai : même extrait que ci-dessus, conservé à 0° pendant trois jours; faiblement actif vis-à-vis de H^2O^2 et H^2O^2 + gaïac.

Thermostat pendant quarante-huit heures à 40° après évacuation à 5 centimètres.

	Quantité d'extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.	Acide salicylique recueilli.	Moyennes en mgr.
1′	100 extrait + 200 NaFl. . .	0.3	0.055	53.5
2′		0.3	0.052	
3′	200 extrait + 100 NaFl . .	0.3	0.044	60
4′		0.3	0.076	
5′	300 extrait + 0 NaFl . . .	0.3	0.044	47
6′		0.3	0.050	

Il n'existe, on le voit, malgré les précautions prises pour assurer l'homogénéité des extraits (les portions diverses étaient prélevées à la même réserve agitée forte-

Digitized by Google

ment avant chaque prélèvement), aucune proportionnalité apparente entre la concentration de l'extrait en ferment x, hypothétique, et la quantité d'acide salicylique produit dans le même temps. La concentration de x variant du simple au triple, la quantité d'acide salicylique récoltée (la concentration en aldéhyde restant constante) oscille sans régularité saisissable.

Influence de la concentration en produit oxydable.

Extrait frais + $0^{gr}5$ Na^2CO^3 par litre. Réaction forte avec H^2O^2 et faible avec H^2O^2 + gaïac.

	Extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.		Acide salicylique recueilli.	Moyennes en mgr.
1	300	0.1		0.001,5	2.2
2	300	0.1		0.003	
3	300	0.3		0.021	20
4	300	0.3		0.019	
3'	300	0.3	+ 10 c. c. d'oxyhémoglobine de cheval. (*V. plus loin.*)	0.021	20
4'	300	0.3		0.019	
5	300	0.6		0.022	22.5
6	300	0.6		0.023	

Les irrégularités ont fait place à une régularité parfaite, à cause sans doute de la capacité oxydante restreinte de l'extrait employé; la concentration en ferment étant constante, la récolte en acide salicylique augmente rapidement, jusqu'à une valeur maxima, avec la concentration en aldéhyde. La quantité de produit formé ne

Digitized by Google

croît plus sensiblement, une fois dépassée la concentration de 0cc3 d'aldéhyde.

Les expériences qui suivent montrent, au surplus, que la vitesse de l'oxydation, relativement grande au début du séjour à 40°, diminue rapidement et n'est par conséquent pas uniforme.

Influence du temps.

Extrait alcalin; pression réduite à 5 centimètres; température : 40°.

Extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.	Acide salicylique recueilli.	Temps d'oxydation en heures.
300	0.4	0.024	7
300	0.4	0.040	25
300	0.4	0.051	48

Dans une expérience de quarante-huit heures, les $^4/_5$ de l'acide produit étaient donc déjà formés après la vingt-cinquième heure.

De même qu'il existe une limite par rapport à la quantité d'aldéhyde, il en existe une par rapport au temps : après un certain intervalle, la quantité d'acide salicylique cesse de croître (et le déficit augmentant comme nous l'avons remarqué antérieurement, il peut en résulter une diminution apparente) :

Extrait en c. c.	Aldéhyde en c. c.	Acide salicylique recueilli.	Temps d'oxydation en heures.
250	0.3	0.026	7
250	0.3	0.072	47
250	0.3	0.056	72

Digitized by Google

De ces données, nous pouvons, semble-t-il, tirer avec logique les conclusions suivantes : *Dans l'oxydation de l'aldéhyde par l'extrait d'organe, la concentration de l'extrait n'exerce aucune influence sensible sur la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde salicylique;* la loi de Henri régissant les actions diastasiques les mieux connues n'est donc pas satisfaite. Au contraire, *la concentration en produit oxydable* (aldéhyde salicylique) *joue un rôle prépondérant dans l'oxydation*, elle en détermine pour la grande part au moins la vitesse.

Nous avons déjà fait remarquer, à propos des extraits ayant subi un séjour préalable à 40° (p. 618), que l'augmentation de la quantité d'aldéhyde salicylique a produit un accroissement sensible de la récolte en acide salicylique : la concentration d'aldéhyde est donc bien le principal facteur de vitesse dans l'oxydation.

Dans chaque extrait, la réserve oxydante, variable du reste avec l'âge, la provenance, l'histoire de l'extrait, etc., est limitée; la quantité d'acide salicylique produite par un volume d'extrait agissant à l'abri de l'air ne peut, en aucun cas, dépasser un maximum, quels que soient le temps d'expérience et la quantité d'aldéhyde utilisée comme test.

Ces propositions peuvent être interprétées, pensons-nous, de deux manières différentes. Les partisans d'une action de ferment diront : Il existe dans les extraits de

---

(1) La sédimentation irrégulière qui s'accomplit dans les ballons pendant leur séjour au thermostat a peut-être une influence sur l'irrégularité de l'oxydation.

Digitized by Google

foie de veau une substance oxydante en quantité minime et variable, capable de céder, à l'abri de l'air, de l'oxygène à l'aldéhyde salicylique.

Cette oxydation est peut-être facilitée par une enzyme, dont, chose singulière, la concentration n'a aucune influence sur la vitesse d'oxydation. Au contraire, la concentration de l'aldéhyde exerce une influence prépondérante à cet égard. Mais on peut admettre avec raison et plus de vraisemblance que la réaction, l'oxydation de l'aldéhyde par le corps oxydant A s'accomplit sans l'intervention d'une enzyme (sans infirmer pour cela l'existence de toute autre influence catalytique que paraissent manifester, du reste, l'irrégularité et l'allure capricieuse des phénomènes).

Dans cette hypothèse, la vitesse réactionnelle, régie par la loi générale des masses de Guldberg et Waage, est simplement fonction du produit de la concentration du corps A et de la concentration en aldéhyde; et il suffit de tenir compte de la quantité minime de A disponible pour expliquer la valeur plus grande de la vitesse au début de l'oxydation, la concentration A diminuant en effet beaucoup plus vite que la teneur en aldéhyde.

En émettant cette opinion, nous ne faisons aucune hypothèse sur la nature de la réaction oxydante dont nous ne connaissons aucunement l'un des agents A; elle est sans doute de nature complexe.

Ne voulant pas opposer à une affirmation de sentiment une négation catégorique de même origine, nous ne rejetterons pas d'une manière absolue l'hypothèse d'une enzyme, mais nous croyons avoir démontré qu'elle n'est ni indispensable ni prouvée. Nous nous en tenons à cette

Digitized by Google

réserve, parce que nous n'avons pu jusqu'ici isoler l'agent catalytique provoquant l'irrégularité que nous avons signalée à diverses reprises dans les phénomènes d'oxydation de l'aldéhyde.

L'irrégularité des oxydations.

(Rôle éventuel de l'oxyhémoglobine.)

Nous avons cru d'abord trouver l'explication de cette irrégularité dans une intervention de l'oxyhémoglobine toujours présente en quantités variables dans les extraits. Une chose nous avait frappés dans nos expériences relatives à l'influence de l'oxygène atmosphérique sur l'oxydation : les extraits fluorés, généralement colorés en rose par l'oxyhémoglobine, se décolorent à 40° avec une rapidité réelle si la solution reste en contact avec l'air; après quelques heures, l'hémoglobine a disparu totalement du liquide et le spectroscope n'y décèle plus aucune raie caractéristique; or l'oxydation de l'aldéhyde est dans ce cas nulle ou très faible. Dans le vide, au contraire, où l'acide salicylique apparaît, les raies caractéristiques subsistent, et à la fin de l'expérience, même après deux ou trois jours, les raies de l'oxyhémoglobine sont encore présentes si le vide s'est maintenu. Ce contraste attira de suite notre attention, et il se reproduisit à chaque expérience. De plus, les irrégularités d'oxydation s'attestaient presque toujours par un aspect final très diversifié des ballons d'expérience; dans certains cas, le spectroscope révélait une proportion d'oxyhémoglobine beaucoup plus forte que dans les autres; elle était parfois presque absente malgré la persistance du vide. Nous nous demandâmes donc si l'oxyhémoglobine n'était pas capable de

Digitized by Google

jouer dans nos expériences le rôle d'intermédiaire entre le corps A et l'aldéhyde ; l'expérience démentit, comme nous allons le voir, cette hypothèse.

Premier essai.

	Extrait fluoré. en c. c.		Solution d'oxyhémoglobine de cheval en c. c.		Aldéhyde en c. c.		Acide salicylique recueilli.	A la fin de l'expérience.
Vide 2 jours à 40°.	300	+	10	+	0.3	=	0.021	Formation de métahémoglobine.
	300	+	10	+	0.3	=	0.019	
	300	+	0	+	0.3	=	0.021	Raies faibles de l'oxyhémoglobine.
	300	+	0	+	0.3	=	0.019	

Deuxième essai.

On a rincé par circulation avec NaCl à 0.9 un foie entier de veau jusqu'à élimination presque totale du sang. Avec cet organe exsangue on a fait un extrait et comparé avec le même extrait additionné d'oxyhémoglobine de veau :

	Extrait de foie lavé. en c. c.		Solution d'oxyhémoglobine de veau en c. c.		Aldéhyde en c. c.		Acide salicylique recueilli.	A la fin de l'expérience.
Vide 2 jours à 40°.	300	+	20	+	0.3	=	0.028	Liqueur exempte de raies d'absorption.
	300	+	20	+	0.3	=	0.032	Beaucoup d'oxyhémoglobine, peu de métahémoglobine.
	300	+	20	+	0.3	=	0.029	

Digitized by Google

Troisième essai.

Enfin, nous avons recherché si l'oxyhémoglobine en excès ne provoquerait ni à l'air ni dans le vide l'oxydation de l'aldéhyde; dans un cas, nous avons ajouté 2 centimètres cubes de platine colloïdal de Bredig comme agent catalyseur; dans aucun des ballons, il n'y eut formation d'acide salicylique; l'addition d'eau de brome ne donna aucun précipité.

On constate seulement que dans l'extrait fluoré il y a eu une formation énergique de méthémoglobine.

Liquide alcalinisé par 0.5 Na^2CO^3 par litre (au spectroscope) :

	Extrait en c. c.		Solution éthérée d'oxyhémoglobine de cheval en c. c.		Aldéhyde en c. c.		Au spectroscope.
A.	250 NaCl 0 9 °/o	+	10	+	0.3	*Vide.*	Raies de l'oxyhémoglobine.
B.	Idem.		10		0.3	*Air.*	
C.	250 SO^4Na^2 2.46 °/o		10		0.3	Vide.	Oxyhémoglobine.
D.	Idem.		10		0.3	Air.	
E.	250 NaFl 0.65 °/o		10		0.3	Vide.	Métahémoglobine.
F.	250 (+ 2 c. c. platine colloïdal).		10		0.3	Vide.	
G.	Idem.		10		0.3	Air.	

N. B. — La formation d'acide salicylique a été nulle dans tous les cas.

Il faut conclure de ces essais que l'oxyhémoglobine ne

Digitized by Google

joue aucun rôle, même catalytique, dans l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par l'extrait d'organe; même en présence de platine colloïdal, elle ne peut, ni à l'air ni à l'abri de l'air, oxyder l'aldéhyde.

Nous ne pouvons pas terminer ce chapitre sans faire quelques remarques sur l'attitude de l'hémoglobine dans nos expériences. L'oxyhémoglobine est considérée habituellement comme une substance dissociable abandonnant facilement son oxygène au-dessous d'une certaine pression d'oxygène pour former l'hémoglobine réduite.

La pression de l'oxygène dans le sang veineux est égale à 3 % d'une atmosphère, soit $22^{mm}8$, et l'on admet, pour expliquer la réduction veineuse, que cette pression de l'oxygène correspond à une réduction aisée de l'oxyhémoglobine.

Le mécanisme d'échange de l'oxygène que réalise l'hémoglobine est avant tout considéré comme étant de nature physique; on peut le comparer à la dissolution ou au dégagement de CO^2 dissous dans l'eau quand la pression de CO^2 augmente ou diminue au-dessus du liquide. Envisagée à ce point de vue, la stabilité illimitée de l'oxyhémoglobine que nous avons observée dans le plus fort vide de la trompe à eau et sa destruction rapide au contact de l'air présentaient assurément un caractère quelque peu paradoxal; pourquoi l'oxyhémoglobine ne se réduit-elle pas dans un vide, même complet, au contact des multiples substances d'un extrait d'organe fluoré?

Bien plus, le sang placé dans le vide de la trompe à eau se réduit rapidement; mais le sang dilué de plus en plus, avec de l'eau distillée ou des solutions isotoniques de sels alcalins, se réduit de plus en plus lentement, quel que

Digitized by Google

soit le degré du vide; il en est de même des solutions diluées d'oxyhémoglobine : des solutions pauvres en oxyhémoglobine ne cèdent pas la moindre quantité d'oxygène à une pression totale égale à la tension de la vapeur d'eau. Or on sait que la tension de vapeur de l'eau est à la température ordinaire inférieure à $22^{mm}8$. Il existe donc une antinomie réelle entre la vitesse avec laquelle l'hémoglobine se réoxyde et la lenteur avec laquelle, en dehors du sang, elle se réduit : l'oxydation est instantanée, la réduction demande un temps très grand.

A l'aide d'une pompe Duplex à deux cylindres, sans espace nuisible, capable d'engendrer un vide cathodique en l'absence de vapeur d'eau, nous avons maintenu à l'ébullition, à température ordinaire, des solutions diluées d'oxyhémoglobine ou de sang, sans assister, même après six à sept heures, à la moindre modification de l'état spectroscopique ou de la couleur, modifications pourtant bien faciles à déceler; la pression partielle de l'oxygène devait cependant, dans ces conditions, être réduite à zéro.

En revanche, il suffisait d'y ajouter du sang pour assister à une réduction rapide, mais toujours incomplète.

Il y a dans ce fait que nous avons itérativement constaté et dont la réalité ne fait plus aucun doute pour nous, une indication qui ne doit pas être négligée; nous pensons que la conception d'un mécanisme purement physique d'échange de l'oxygène par l'hémoglobine nécessite un correctif et que la vitesse avec laquelle l'état d'équilibre statique, défini par les valeurs de la pression oxygénée, se trouve atteint, est hautement influencée par

Digitized by Google

certains facteurs de nature chimique. Les expériences préliminaires poursuivies par l'un de nous montrent déjà que la dilution et la nature des sels présents se trouvent parmi les facteurs dynamiques essentiels de l'oxydation. Ainsi se trouve posé, d'une manière incidente, le problème important de savoir s'il n'existe dans le sang des animaux supérieurs aucune substance spécifique destinée à favoriser la dissociation oxydante de l'oxyhémoglobine; une telle substance mériterait alors le nom d'oxydase. L'étude de ce problème est dès maintenant entreprise au laboratoire.

Si, comme nous l'avons constaté, l'oxyhémoglobine ne se réduit pas même en opérant dans le vide en présence d'un extrait d'organe, ne faut-il pas voir dans ce fait la preuve qu'il n'existe dans l'extrait aucune oxydase? Si elle s'y trouvait réellement, le premier résultat de sa présence ne serait-il pas la consommation de la réserve d'oxygène représentée par l'oxyhémoglobine présente dans le mélange? Cette opinion nous paraît encore renforcée par une expérience de M. Abelous lui-même (1904): cet auteur a observé que l'addition préalable d'une oxydase proprement dite (laccase ou tyrosinase) à un extrait d'organe abolit l'activité de celui-ci vis-à-vis de l'aldéhyde salicylique.

Il est clair que l'oxygène disponible du corps A est immédiatement utilisé par l'oxydase au bénéfice d'éléments contenus dans les tissus, et l'aldéhyde ajoutée postérieurement reste inoxydée.

Digitized by Google

Résumé des résultats et des conclusions de ce travail.

Nous avons dans la première partie de ce travail défini exactement les conditions de séparation de l'aldéhyde salicylique et de l'acide salicylique, soit qu'ils se trouvent dans des solutions aqueuses exemptes d'autres substances, soit qu'ils soient contenus dans un milieu complexe, tel qu'un extrait d'organe. A cette fin, nous avons fixé les conditions d'application d'un procédé dû à Elion, procédé qui repose sur la transformation de l'acide salicylique en tribromophénol; nous avons signalé de nombreuses causes d'erreur pouvant influencer fortement les résultats obtenus par les méthodes en usage, jusqu'aujourd'hui, dans l'étude expérimentale des oxydases.

Incidemment, nous avons été amenés à étudier l'oxydation spontanée de l'acide sulfureux au sein de l'eau et de l'éther; elle est beaucoup plus rapide dans l'éther que dans l'eau et sa vitesse est influencée par diverses substances : par l acide salicylique notamment, qui accélère l'oxydation de SO^2 dans l'éther et la retarde au sein de l'eau.

L'oxydation fournit SO^4H^2 et d'autres acides, organiques, peu volatils; l'éther est donc affecté par le cycle oxydant.

L'acide salicylique paraît se combiner en partie à certains éléments présents dans les extraits d'organes; par ce fait, toutes les déterminations d'oxydation basées sur la formation d'acide salicylique sont entachées d'une erreur fondamentale; il serait souhaitable à ce point de vue de

Digitized by Google

voir substituer à l'aldéhyde salicylique, comme « test d'oxydation », une autre substance judicieusement choisie.

Quant à la formation d'acide salicylique engendré par les extraits d'organes, aux dépens de l'aldéhyde salicylique, formation attribuée par de nombreux devanciers à des oxydases spéciales, elle se caractérise par les conditions suivantes :

Elle ne s'accomplit bien qu'en l'absence d'oxygène; en présence de cet agent, elle devient presque nulle.

La quantité d'extrait exerce une influence très variable sur la quantité d'acide produit, si la quantité d'aldéhyde reste constante.

La concentration en aldéhyde est le facteur prépondérant de la vitesse de réaction; la quantité d'acide produit croît rapidement avec la concentration en aldéhyde sans toutefois dépasser une limite. Relativement très rapide au début des expériences, l'oxydation se ralentit bientôt.

L'alcalinisation d'un liquide neutre ne modifie pas le rendement en acide salicylique.

La capacité oxydante des extraits d'organes diminue spontanément lorsqu'on les abandonne à eux-mêmes; la diminution d'activité devient plus forte quand la température s'élève; elle est pourtant déjà manifeste dans certains cas à une température voisine de zéro; le contact de l'air active parfois l'affaiblissement de l'extrait. Une température voisine de 80° ou supérieure ne supprime point toute activité oxydante; celle-ci subsiste même dans certains cas presque inaltérée. La résistance des agents oxydants aux températures élevées est donc réelle.

Les propositions qui précèdent sont des résultats d'expériences; elles ne suffisent aucunement à prouver le

Digitized by Google

caractère diastasique de l'oxydation. Celle-ci s'accomplissant à l'abri de l'air, il faut admettre la présence dans l'extrait d'une certaine quantité de matière oxydante capable de céder de l'oxygène à l'aldéhyde salicylique. Cette réserve oxydante étant limitée, il en résulte une oxydation très limitée de l'aldéhyde; dans les conditions ordinaires de nos expériences, la quantité d'acide salicylique fourni par 100 grammes de foie est restée inférieure à 100 milligrammes d'acide salicylique, ce qui correspond à 11 milligrammes d'oxygène ou 8 centimètres cubes d'oxygène. Ce phénomène est d'une importance très faible.

L' « oxydase » n'aurait donc pour but que d'intervenir comme agent catalyseur de l'oxydation provoquée par la réserve oxydante. L'existence de cette oxydase n'est prouvée par aucune expérience dans l'état actuel des choses; elle n'est nullement nécessaire pour l'explication des phénomènes.

Si l'apparence capricieuse du processus d'oxydation tend à faire croire que l'oxydation de l'aldéhyde par la substance oxydante est soumise à certaines influences d'ordre catalytique, il n'en résulte aucunement que ces dernières soient dues à l'action d'une enzyme; les catalyseurs éventuels pourraient aussi bien être de nature minérale (dans l'état présent des choses, nous ignorons tout de leur véritable nature). Au surplus, même étant admise la nature diastasique de ces agents hypothétiques, il serait tout à fait illégitime de leur donner le nom d' « oxydases », nom que l'on doit réserver à des agents susceptibles de favoriser l'oxydation des substances peu combustibles par l'oxygène.

Il n'est pas probable, à notre avis, que le phénomène

Digitized by Google

d'oxydation de l'aldéhyde salicylique se rattache au mécanisme fondamental de l'oxydation cellulaire. Le fait qu'en l'absence d'oxygène, dans nos expériences, l'oxyhémoglobine persiste inaltérée au contact de tant de substances oxydables, n'indique-t-il pas à l'évidence l'absence d'une oxydase?

La présence, en quantité infime, dans les extraits d'organes, d'une substance oxydante, n'a rien de bien surprenant; il n'y a rien d'étonnant non plus à ce qu'elle puisse produire la transformation d'une substance telle que l'aldéhyde salicylique. Il y a évidemment place, dans le milieu extraordinairement complexe que constitue un extrait d'organe, pour une telle réaction et pour bien d'autres d'importance aussi secondaire.

Pour faire saisir toute notre pensée, nous devons recourir à l'analogie. Supposons que nous introduisions dans un extrait d'organe telle substance oxydante et que nous en constations la disparition partielle : devons-nous en conclure qu'il existe aussi dans l'extrait une diastase réductrice, une « réductase », même si le chauffage préalable de l'extrait abolit en partie la réduction? Et pourtant, tel est le mode de raisonnement de M. Abelous et de ses collaborateurs. Ces chercheurs vont même plus loin : observant que le nitrate alcalin peut être partiellement réduit par un extrait d'organe et que la suppression de l'oxygène est favorable à la réduction du nitrate comme elle l'est à la formation de l'acide salicylique, et que le chauffage affaiblit le pouvoir réducteur, ils s'en prévalent pour conclure que les deux phénomènes sont dus à la même enzyme *oxydo-réductrice*.

Digitized by Google

Et cependant notre compatriote Émile Laurent (1) n'avait-il pas observé, dès 1890, la réduction du nitrate par les graines végétales et les tissus végétaux maintenus dans l'eau à l'abri de l'oxygène? Se gardant de toute hypothèse, il concluait que « la réduction des nitrates en nitrites par les végétaux est, comme la fermentation alcoolique, une conséquence de la vie qui se continue dans un milieu privé d'oxygène à l'état libre ». A ce moment, en effet, la découverte de Büchner n'avait pas encore affaibli la rigueur de l'idée pasteurienne. Au surplus, la propriété des solutions aqueuses de NaFl de suspendre la vie cellulaire était encore inconnue et Laurent ne possédait point ce moyen expérimental de contrôler facilement sa conclusion.

Or les expériences récentes d'Abelous (2) (1904) prouvent précisément que l'aldéhyde salicylique n'est pas oxydée par les sucs végétaux « en nature » (3) (suivant l'expression de cet auteur) qui réduisent pourtant le nitrate. (Nous ne croyons pas pouvoir discuter ici en détail les expériences récentes de cet auteur.)

Le mode de raisonnement adopté par M. Abelous conduit nécessairement à des conclusions inexactes; montrons-le encore par un exemple. On sait que Stocklasa (4) et d'autres auteurs croient avoir observé

---

(1) E. Laurent, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), t. XX. nos 8 et 11; republié dans le *Recueil de l'Institut botanique de Bruxelles*, t. II, 1906.

(2) Abelous, *Comptes rendus de la Société de biologie*, 1904, p. 997.

(3) Voir, à cet égard, la thèse de Barder citée plus haut.

(4) Stocklasa, Yellinek et Vitek, *Der anaërobe Stoffwechsel der höheren Pflanzen und seine Beziehung zur alkoholischen Gärung.* (Hofmeister's Beiträge, III, p. 460, 1890.) Les travaux consécutifs de Stocklasa figurent en résumé dans *Biochemisches Centralblatt*, 1903.

Digitized by Google

une formation d'alcool dans la vie cellulaire d'organes à l'abri de l'air. On pourrait donc, sans doute, réaliser dans un extrait non fluoré d'organe, à l'abri de l'air, en l'additionnant de glucose, la formation d'alcool, de la même manière qu'on y observe à l'abri de l'air la réduction du nitrate ou l'oxydation de l'aldéhyde salicylique; l'ébullition ou des agents toxiques énergiques aboliraient simultanément ces trois phénomènes, et M. Abelous devrait en conclure logiquement que l'oxydo-réductase qu'il a cru découvrir n'est autre que la zymase de Büchner (1)!

Le procédé extensif de raisonnement que nous venons d'indiquer fait partie des méthodes courantes dans l'interprétation des actions des ferments cellulaires; nous avons cru qu'il était nécessaire d'appeler l'attention des expérimentateurs sur son existence et sur les préjugés scientifiques qu'il entraîne.

L'hypothèse de l' « oxydase » agent actif de la combustion respiratoire dans les tissus animaux n'est, à notre avis, encore aucunement démontrée et il subsiste dans nos connaissances relatives à ce phénomène une énorme lacune qu'il est funeste de masquer.

L'hypothèse, aujourd'hui privilégiée, des oxydases pourra prendre rang parmi les vérités acquises quand l'existence d'une enzyme bien caractérisée, capable d'accélérer notablement la vitesse de phénomènes de combustion variés aura été démontrée. Cette démonstration reste à faire. Il se peut que l'on ne parvienne

(1) Si l'on se reporte à notre introduction (p. 557) on y verra que Spitzer attribue précisément à la même enzyme la faculté d'oxyder l'aldéhyde salicylique et de brûler le sucre de raisin.

Digitized by Google

jamais à la réaliser et que l'on arrive même un jour à se convaincre de la non-existence de l'oxydase « respiratoire », telle que la concevait Duclaux.

Pour nous, il n'en reste pas moins certain que le problème de l'oxydation organique se ramène à un problème de chimie catalytique et que l'effort des expérimentateurs doit s'exercer dans cette voie. Assurément, la complexité du milieu chimique vital est bien faite pour tenir parfois en suspens les succès de la recherche, mais nous avons fait ressortir, au début de ce travail, que cette complexité elle-même peut être considérée comme une condition éminemment favorable à l'accomplissement des phénomènes catalytiques.

*
* *

Nous avons attiré l'attention sur le mécanisme de réduction de l'oxyhémoglobine, signalé la lenteur singulière avec laquelle elle se réalise à des pressions très basses et voisines de zéro dans des liqueurs où sa concentration est inférieure à celle du sang, et posé le problème des causes qui influencent ce phénomène et dont la nature catalytique paraît très probable.

Ce phénomène est en ce moment à l'étude au laboratoire de l'Institut Solvay.

En terminant ce travail, nous ne pouvons nous empêcher d'exprimer à M. le professeur Heger toute notre gratitude pour les précieux conseils qu'il nous a si souvent donnés.

(Travail fait à l'Institut Solvay.)

—

Digitized by Google

Sur les relations de 4 points; par Théophile De Donder, docteur en sciences physiques et mathématiques.

Après avoir rappelé un théorème de Lie concernant les fondements de la géométrie plane (n° 1), j'indique une méthode générale pour la recherche des relations de 4 ou de 5 points (n° 2). Je trouve ainsi une interprétation géométrique de la relation de $n+2$ points de la géométrie euclidienne à n dimensions (n° 3). Je calcule enfin d'autres relations (n°s 4, 5 et 6).

Cette note et la précédente (*) permettront, j'espère, de se faire aisément une idée exacte de la signification des relations de 4 ou de 5 points : il conviendrait de ne plus attribuer un rôle privilégié aux relations classiques.

1. S. Lie a établi le théorème suivant (**) :

Si un groupe continu, d'ordre fini, de l'espace x, y est tel qu'il n'admette qu'*un seul invariant de deux points* (de manière que tous les invariants de plus de deux points puissent s'exprimer au moyen d'invariants de couples de points), ce groupe est transitif, renferme 3 paramètres essentiels, et au moyen d'une transformation ponctuelle réelle ou imaginaire, il peut être rendu semblable (ou de même structure) :

(1) Au groupe

$$p, \quad q, \quad xp - cyq. \qquad c \gtrless 0.$$

(*) *Sur la condition des 6 points.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1906.)

(**) S. LIE, *Theorie der Transformationsgruppen* (unter Mitwirkung von Fr. Engel), 3e vol. Leipzig, 1893, pp. 435 et 436.

Digitized by Google

(2) Au groupe projectif de la section conique

$$x^2 + y^2 + 1 = 0 :$$

$$p + x\,\mathrm{U}, \quad q + y\mathrm{U}, \quad xq - yp.$$

$$\mathrm{U} \equiv xp + yq.$$

(3) Au groupe

$$xq, \quad xp - yq, \quad yp.$$

(4) Ou au groupe

$$p, \quad q, \quad xp + (x + y)q.$$

Chacun de ces quatre groupes admet donc un invariant unique de deux points; les coordonnées des deux points étant (x_1, y_1) (x_2, y_2), ces invariants ou intervalles peuvent s'écrire :

(1) $$(x_1 - x_2)^2(y_1 - y_2)$$

(2) $$\frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (x_1y_2 - x_2y_1)^2}{(1 + x_1x_2 + y_1y_2)^2}$$

(3) $$x_1y_2 - x_2y_1$$

(4) $$(x_1 - x_2)\, e^{-\frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}}$$

Comme dans ma note précédente, on démontrera qu'entre les $\frac{4.3}{1.2} = 6$ intervalles de 4 points quelconques de chacun de ces systèmes, il existe *une seule* relation : c'est la *relation de 4 points*. Désignons-la par

$$\psi[12, 13, 14, 23, 24, 34] = 0,$$

ou plus simplement par $\psi = 0$.

Digitized by Google

2. Après avoir remplacé dans cette relation les intervalles par leurs valeurs en fonction des coordonnées, on obtiendra une identité. Dérivons celle-ci respectivement par rapport à x_1 et y_1, d'où :

$$\frac{\partial\psi}{\partial 12}\frac{\partial 12}{\partial x_1}+\frac{\partial\psi}{\partial 13}\frac{\partial 13}{\partial x_1}+\frac{\partial\psi}{\partial 14}\frac{\partial 14}{\partial x_1}=0,$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial 12}\frac{\partial 12}{\partial y_1}+\frac{\partial\psi}{\partial 13}\frac{\partial 13}{\partial y_1}+\frac{\partial\psi}{\partial 14}\frac{\partial 14}{\partial y_1}=0.$$

De ces deux identités, nous tirons :

$$\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 12}}{(13,\ 14)_1}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 13}}{-(12,\ 14)_1}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 14}}{(12,\ 13)_1},$$

où

$$(13,\ 14)_1\equiv\frac{\partial(13,\ 14)}{\partial(x_1,\ y_1)},\ \text{etc.}$$

En dérivant $\psi=0$, respectivement par rapport à x_2, y_2; x_3, y_3; x_4, y_4, nous obtiendrons de la même manière

$$\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 12}}{(23,\ 24)_2}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 23}}{-(12,\ 24)_2}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 24}}{(12,\ 23)_2}$$

$$\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 13}}{(23,\ 34)_3}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 23}}{-(13,\ 34)_3}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 34}}{(13,\ 23)_3}$$

$$\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 14}}{(24,\ 34)_4}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 24}}{-(14,\ 34)_4}=\frac{\dfrac{\partial\psi}{\partial 34}}{(14,\ 24)_4},$$

où

$$(23,\ 24)_2\equiv\frac{\partial(23,\ 24)}{\partial(x_2,\ y_2)},\ \text{etc.}$$

Digitized by Google

De là, nous déduirons immédiatement toutes les dérivées de ψ par rapport aux intervalles en fonction de l'une de ces dérivées :

$$
(5)\quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{\partial\psi}{\partial 13} &= \frac{-(12,\ 14)_4}{(13,\ 14)_1}\frac{\partial\psi}{\partial 12}\\
\frac{\partial\psi}{\partial 14} &= \frac{(12,\ 13)_1}{(13,\ 14)_1}\frac{\partial\psi}{\partial 12}\\
\frac{\partial\psi}{\partial 23} &= \frac{-(12,\ 24)_2}{(23,\ 24)_2}\frac{\partial\psi}{\partial 12}\\
\frac{\partial\psi}{\partial 24} &= \frac{(12,\ 23)_2}{(23,\ 24)_2}\frac{\partial\psi}{\partial 12}\\
\frac{\partial\psi}{\partial 34} &= \frac{-(12,\ 14)_4\quad(13,\ 23)_3}{(13,\ 14)_4\quad(23,\ 34)_3}\frac{\partial\psi}{\partial 12}\\
&= \frac{(12,\ 13)_1\quad(14,\ 24)_4}{(13,\ 14)_1\quad(24,\ 34)_4}\frac{\partial\psi}{\partial 12}.
\end{aligned}
\right.
$$

Toutes les fractions qui figurent ci-dessus sont des invariants et sont par conséquent exprimables au moyen des intervalles seuls; elles fournissent, comme on voit, des identités entre ces intervalles (je n'en ai retranscrit qu'une seule).

Avant d'aller plus loin, il nous faut établir le lemme suivant :

La fonction ψ de chacun des systèmes (1), (3) ou (4) est homogène par rapport à tous les intervalles.

En effet, remarquons que si $\psi = 0$ est identiquement satisfaite par les 6 intervalles d'un système, elle le sera encore quand on aura fait subir aux coordonnées un changement de variables; or, pour les systèmes (1), (3) et (4), nous pouvons choisir celui-ci de manière que l'intervalle 12 devienne $k.12'$; l'accent indiquant que

Digitized by Google

dans la fonction 12, les x_1, y_1, x_2, y_2 ont été remplacés par les nouvelles coordonnées x_1', y_1', x_2', y_2'. Donc ψ a été multiplié par k^m, donc ψ est homogène, de degré m.

En vertu de ce lemme et du théorème d'Euler, nous aurons pour les systèmes (1), (3) et (4) :

$$m\psi = 12\frac{\partial\psi}{\partial 12} + \cdots + 34\frac{\partial\psi}{\partial 34} = \sum_{ij}(ij)\frac{\partial\psi}{\partial(ij)}.$$

Donc la *relation de 4 points de chacun des systèmes* (*1*), (*3*) ou (*4*) peut s'écrire :

$$\sum_{ij}(ij)\frac{\partial\psi}{\partial(ij)} = 0. \tag{6}$$

Si $m = 0$, l'égalité précédente se réduit à une identité entre les intervalles et la méthode n'est plus applicable; mais ce fait ne se présente pas dans les exemples étudiés plus loin.

Revenons donc au cas où m est différent de zéro; remplaçons dans (6) les valeurs de $\frac{\partial\psi}{\partial 13}$, ... , $\frac{\partial\psi}{\partial 34}$ prises dans (5); après simplification par $\frac{\partial\psi}{\partial 12}$, il ne restera plus qu'à exprimer les fractions $\frac{(12, 14)_1}{(13, 14)_1}$, ... en fonctions des intervalles.

Voyons quel parti nous pouvons tirer de ces considérations générales.

3. Le système (1) se réduit à la géométrie euclidienne quand on suppose $c = 1$. Pour s'en assurer, il suffira d'effectuer la transformation ponctuelle

$$\begin{cases} x = x' - y'i \\ y = x' + y'i \end{cases}$$

Digitized by Google

Le groupe et l'intervalle deviennent (en négligeant les accents) :

$$p, \quad q, \quad yp - xq$$

$$12 \equiv (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2$$

Considérons l'intervalle

$$12 = (x_1 - x_2) \quad (y_1 - y_2)$$

et calculons $(12, 13)_1$. Nous trouvons :

$$V_1 \equiv \begin{vmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{vmatrix}$$

Cette expression, étant un invariant du groupe (1), sera exprimable en fonction des intervalles 12, 13, 23. On a, en effet :

$$V_1^2 \equiv \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 12 & 13 \\ 1 & 12 & 0 & 23 \\ 1 & 13 & 23 & 0 \end{vmatrix}$$

Représentons par V_i le déterminant obtenu en supprimant la i^e ligne dans le tableau :

$$\begin{Vmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \\ 1 & x_4 & y_4 \end{Vmatrix}$$

Digitized by Google

et par (j, l, k) le déterminant

$$\begin{vmatrix} 1 & x_j & y_j \\ 1 & x_l & y_l \\ 1 & x_k & y_k \end{vmatrix}$$

La relation (6) devient :

$$\begin{aligned} & 12\,(134)\,(234)\,(324) \;-\; 13\,(124)\,(234)\,(324) \\ + \; & 14\,(123)\,(234)\,(324) \;-\; 23\,(134)\,(214)\,(324) \\ + \; & 24\,(134)\,(213)\,(324) \;-\; 34\,(124)\,(234)\,(312) = 0. \end{aligned}$$

En simplifiant par (234), on a enfin :

$$(7) \qquad \sum_{ij} (-1)^{i+j} (ij)\, V_i V_j = 0 \qquad i, j = 1 \ldots 4.$$

Les calculs conduisent aux mêmes résultats en utilisant les coordonnées rectangulaires. La relation (7) subsiste encore sans modification quand on suppose que l'intervalle est pris dans l'espace à trois dimensions :

$$12 \equiv (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2.$$

On arrivera ainsi au théorème :

L'espace euclidien à n *dimensions est caractérisé par la relation de* n + 2 *points*

$$(7') \qquad \sum_{ij} (-1)^{i+j} (ij) V_i V_j = 0, \qquad i, j = 1, \ldots, n+2.$$

L'interprétation géométrique de (7′) est immédiate si l'on se rappelle que (ij) représente le carré de la distance entre les deux points i et j, et que V_i est égal (à un facteur constant près) au polyèdre, à $\frac{(n+1)n(n-1)}{1.2.3}$ faces,

Digitized by Google

déterminé par les $n+2$ points, le point i excepté. (Si $n=2$, on aura la surface d'un triangle; si $n=3$, on aura la solidité d'un tétraèdre.) Les signes sont indiqués par la formule elle-même.

Il existe, bien entendu, une infinité de formes et d'interprétations différentes de ces relations; la forme (7) a l'avantage d'entrer comme cas particulier dans la relation générale (6).

4. Considérons maintenant l'intervalle

$$12 = (x_1 - x_2)^c (y_1 - y_2). \qquad c \lessgtr 0.$$

Nous aurons :

$$(12,\ 14)_1 = c(x_1 - x_2)^{c-1} (x_1 - x_4)^{c-1} \left[(y_1 - y_2)(x_1 - x_4) - (x_1 - x_2)(y_1 - y_4)\right]$$

Si c est différent de 1, cette expression n'est pas invariante par rapport au groupe; elle n'est donc pas exprimable au moyen des intervalles seuls.

Nous trouvons ensuite :

$$\frac{(12,\ 14)_1}{(13,\ 14)_1} = \frac{12\left(\frac{x_1 - x_4}{x_1 - x_2}\right) - 14\left(\frac{x_1 - x_4}{x_1 - x_2}\right)^{-c}}{13\left(\frac{x_1 - x_4}{x_1 - x_3}\right) - 14\left(\frac{x_1 - x_4}{x_1 - x_3}\right)^{-c}};$$

dans cette dernière fraction, le numérateur et le dénominateur sont invariants, car $\frac{x_1 - x_4}{x_1 - x_2}$ est invariant.

En vertu de la relation (6), le problème revient à

Digitized by Google

exprimer $\frac{x_1 - x_4}{x_1 - x_3}$ en fonction des intervalles. A cet effet, remarquons que :

$$(8)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{12}{(x_1 - x_2)^c} - \dfrac{13}{(x_1 - x_3)^c} + \dfrac{23}{(x_2 - x_3)^c} = 0 \\ \dfrac{12}{(x_1 - x_2)^c} - \dfrac{14}{(x_1 - x_4)^c} + \dfrac{24}{(x_2 - x_4)^c} = 0 \\ \dfrac{13}{(x_1 - x_3)^c} - \dfrac{14}{(x_1 - x_4)^c} + \dfrac{34}{(x_3 - x_4)^c} = 0 \\ \dfrac{23}{(x_2 - x_3)^c} - \dfrac{24}{(x_2 - x_4)^c} + \dfrac{34}{(x_3 - x_4)^c} = 0 \end{array}\right.$$

La quatrième équation est une conséquence algébrique des trois premières.

Posons :

$$\frac{(x_i - x_j)}{(x_k - x_l)} \equiv \begin{pmatrix} ij \\ kl \end{pmatrix}. \qquad i, j, k, l = 1 \ldots 4.$$

Nous aurons l'identité

$$(8')\qquad \begin{pmatrix} ij \\ kl \end{pmatrix}\begin{pmatrix} kl \\ mn \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} ij \\ mn \end{pmatrix}.$$

De (8) et (8′), nous pourrons tirer toutes les quantités $\begin{pmatrix} ij \\ kl \end{pmatrix}^c$ en fonction de $\begin{pmatrix} 12 \\ 13 \end{pmatrix}^c$ et de $\begin{pmatrix} 12 \\ 24 \end{pmatrix}^c$.

Considérons aussi l'identité :

$$(9)\qquad \begin{pmatrix} k \\ kl \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} il \\ kl \end{pmatrix} \equiv 1.$$

Digitized by Google

En particulier, de

$$\left(\frac{12}{13}\right) + \left(\frac{23}{13}\right) = 1$$

et de la première des équations (8), on déduit :

$$\left(\frac{12}{13}\right) + \left[\frac{23}{-12\left(\frac{13}{12}\right)^e + 13}\right]^{\frac{1}{e}} = 1.$$

ou

$$\left(\frac{12}{13}\right)\left[-12\left(\frac{13}{12}\right)^e + 13\right]^{\frac{1}{e}} + 23^{\frac{1}{e}} = \left[-12\left(\frac{13}{12}\right)^e + 13\right]^{\frac{1}{e}},$$

ou

$$23^{\frac{1}{e}} = \left[-12 + 13\left(\frac{12}{13}\right)\right]^{\frac{1}{e}}\left(\frac{13}{12}\right) - \left(\frac{12}{13}\right)\left[-12\left(\frac{13}{12}\right)^e + 13\right]^{\frac{1}{e}},$$

ou

$$23^{\frac{1}{e}} = \left[-12 + 13\left(\frac{12}{13}\right)^e\right]^{\frac{1}{e}}\left(\frac{13}{12}\right) - \left[-12 + 13\left(\frac{12}{13}\right)^e\right]^{\frac{1}{e}},$$

ou

$$23^{\frac{1}{e}} = \left[-12 + 13\left(\frac{12}{13}\right)^e\right]^{\frac{1}{e}}\left[\left(\frac{13}{12}\right) - 1\right],$$

d'où

$$(10) \quad \left[-12 + 13\left(\frac{12}{13}\right)\right]\left[-1 + \left(\frac{12}{13}\right)^{-1}\right]^e = 23.$$

Digitized by Google

Cette équation détermine $\binom{12}{13}$.

On trouvera de même une équation permettant de calculer $\binom{12}{24}$.

Grâce à la relation (6), *le problème proposé est virtuellement résolu.*

5. Cette méthode est susceptible de grandes simplifications; nous les indiquerons pour les cas où $c = 1$ et $c = -1$.

Si $c = 1$, nous pourrons calculer *toutes* les expressions $\binom{ij}{il}$; en effet, au moyen de (8), (9) et (10), nous obtiendrons les équations

$$13\binom{12}{13} + 12\binom{13}{12} = -23 + 12 + 13,$$

$$24\binom{12}{24} + 12\binom{24}{12} = \quad 14 - 12 - 24, \text{ etc.}$$

De celles-ci, nous tirerons $\binom{12}{13}$, $\binom{12}{14}$, etc.; d'où

$$13\binom{12}{13} - 12\binom{13}{12} = + \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 12 & 13 \\ 1 & 12 & 0 & 23 \\ 1 & 13 & 23 & 0 \end{vmatrix}^{\frac{1}{2}}$$

Enfin, en substituant dans la formule générale (6), nous retrouvons la relation (7) du système euclidien.

Digitized by Google

Soit $c = -1$. Comme dans le cas précédent, nous obtiendrons :

$$\begin{pmatrix}12\\13\end{pmatrix} = \frac{-13+23}{-12+23}$$

$$\begin{pmatrix}14\\12\end{pmatrix} = \frac{-12+24}{-14+24}$$

$$\begin{pmatrix}14\\13\end{pmatrix} = \frac{-13+34}{-14+34}, \text{ etc.}$$

On pourrait substituer ces valeurs dans la formule générale (6), mais il est beaucoup plus simple d'effectuer cette substitution dans l'identité

$$\begin{pmatrix}12\\13\end{pmatrix}\begin{pmatrix}14\\12\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}14\\13\end{pmatrix};$$

d'où la *relation de 4 points du système* (1) *quand* $c = -1$:

$$\begin{matrix}(-12+24) & (-13+23) & (-14+34)\\ -(-12+23) & (-13+34) & (-14+24)\end{matrix} = 0.$$

Il serait intéressant de poursuivre ces recherches pour d'autres valeurs de c.

6. La *relation de 4 points des géométries non euclidiennes* (2) est classique :

$$\psi = \begin{vmatrix} 1 & 12 & 13 & 14 \\ 12 & 1 & 23 & 24 \\ 13 & 23 & 1 & 34 \\ 14 & 24 & 34 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

La *relation du système* (3) peut s'écrire immédiatement :

$$12.34 - 13.24 + 14.23 = 0.$$

Digitized by Google

La méthode exposée ici (n° 2) conduit très naturellement à la nouvelle relation de 5 points donnée dans ma note précédente (n° 4).

Il resterait à trouver la *relation du système* (4) : ce problème revient encore à exprimer les $\binom{ij}{il}$ en fonction des intervalles. Les simplifications indiquées ci-dessus s'appliquent aussi à ce cas.

30 mars 1907.

—

Observations sur le salicylate de sodium (1); par W. Oechsner de Coninck.

J'ai étudié la solubilité du salicylate de sodium dans l'eau, les données sur cette question étant très peu concordantes.

C'est dans les traités de pharmacologie que j'ai trouvé les indications se rapprochant le plus de la vérité.

Dans une première série d'expériences, j'ai employé l'ancien procédé, qui consiste à faire arriver goutte à goutte le dissolvant sur le sel exactement pesé; j'ai eu soin, en outre, d'examiner différents échantillons de salicylate. J'ai trouvé qu'à la température ordinaire, ou à des températures très voisines, une partie du sel se dissout dans 1 p., 55 d'eau distillée.

Or, en partant de cette donnée, le calcul montre que 10 centimètres cubes d'eau distillée doivent renfermer, vers + 15°, 6gr45 du sel.

J'ai alors employé l'autre procédé et j'ai ajouté, peu à peu, du salicylate sodique à 10 centimètres cubes d'eau

(1) Institut de chimie générale, Montpellier.

Digitized by Google

pure, jusqu'à refus de dissolution. Le sel a été dosé dans la liqueur claire et filtrée. J'ai trouvé les résultats suivants :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
6gr28	6gr57	6gr60	6gr50	6gr49	6gr48	6gr37	6gr51

On voit que les résultats de l'expérience sont suffisamment concordants. Les analyses (2) et (3) montrent que le salicylate de sodium a une certaine tendance à sursaturation.

J'ai mesuré les poids spécifiques de quelques solutions aqueuses de salicylate de sodium :

Quantité pour cent du sel dissous.	Températures.	Poids spécifiques.
1	+ 17°	0,9940
2	+ 16°	1,0085
3	+ 17°	1,0176
4	+ 17°	1,0252
5	+ 18°	1,0445
6	+ 17°	1,0614
7	+ 18°	1,0670
8	+ 18°	1,0722
9	+ 17°	1,0785
10	+ 15°	1,0840
11	+ 16°	1,0911
12	+ 16°	1,0970

Montpellier, 30 avril 1907.

Digitized by Google

ÉLECTIONS.

La Classe arrête la liste des candidatures aux places vacantes telle qu'elle a été présentée dans la séance du 13 avril.

Elle élit M. Albert Lancaster délégué de la Classe pour l'exercice 1907-1908 auprès de la Commission administrative, en remplacement de feu J. De Tilly.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Demoor (*J.*). Rôle des fonctions cellulaires dans le réglage de la circulation pulmonaire. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (14 p., fig.).

— La mémoire organique. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (10 p.).

Cabuy (*Arthur*). Annexe à l'Artscientisme, le Limitarisme, la Théorie Palingénésique et à l'Aérodynamique. Discours prononcé à l'occasion du cinquantenaire d'une Compagnie d'assurances. Ixelles, 1907; in-8° (67 p.).

Lagrange (*Eug.*). L'expérience de M. de Saintignon et les pressions différentielles dans les fluides. Phénomènes d'élasticité dans les liquides en rotation. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (17 p.).

Bruxelles. *Commission de la Belgica.* Zoologie : Méduses, par Otto Maas. 1906; in-4°.

Mons. *Société des sciences, des arts et des lettres.* Mémoires, 6e série, tome VIII. 1906.

Polis (*Dr P.*). Die Wolkenbruchartigen Regenfälle im Rur- und Erftgebiete am 7., 10., 17. Juni und 5. Juli 1905.

Digitized by Google

Die Ueberschwemmung in Inde- und Rurgebiet am 27. und 28. Februar 1906. Carlsruhe, 1907; extr. in-4° (8 p.).

VIENNE. *Bosnisch-Hercegovinische Landesregierung*. Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen in 1902 und 1903. In-4°.

PHILADELPHIE. *Philosophical Society*. The record of the celebration of the two hundredth anniversary of the birth of Benjamin Franklin, under the auspices of the American philosophical Society, held at Philadelphia for promoting useful knowledge, April 1906, vol. I. In-8°.

— *Association of physicians*. Transactions, vol. XXI, 1906.

SAINT-LOUIS. *Botanical Garden*. Report for 1906.

WASHINGTON. *U. S. Department of Agriculture*. Climatology of the United States (Alfred Judson Henry). 1906; in-4°.

— Cold waves and frost in the United States (Edm. Garriott). 1906.

— *Department of Commerce and Labor*. Report of the superintendent of the coast and geodetic Survey, 1905-1906. In-4°.

— *U. S. Naval Observatory*. Publications, vol. IV, 1906; in-4°.

— *Surgeon-general's Office*. Index-Catalogue of the library, 2d series, vol. XI (Mo-Nyström), 1906; in-4°.

SAO PAULO. *Commissao geographica e geologica*. Exploração do Rio Tieté. 1906; in-folio.

ERRATA.

Page 273, ligne 2; au lieu de *par lignes*... lisez : *par deux lignes*.

Page 314, ligne 3; au lieu de g^3, lisez : h^3.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 7 mai 1907.*

Correspondance.

Arrêté royal acceptant pour l'Académie la somme de 15,000 fr. pour la fondation du Prix Émile Laurent. — Billet cacheté déposé par M. Charles Lagrange. — Remerciements de M. Delacre pour les félicitations au sujet de sa nomination de Chevalier de l'Ordre de Léopold. — MM. Zunz et Falloise remercient pour le Prix Gluge, qu'ils ont obtenu en partage. — Ouvrages offerts. — Travaux manuscrits à l'examen . . 372

Prix Émile Laurent.

Règlement (1re période 1907-1908) 373

Rapports.

Rapports de MM. Demoulin et Neuberg :
a) Une congruence linéaire de cubiques gauches; par M. Stuyvaert. 374, 376
b) Sur l'invariantologie des cubiques gauches; par le même. 377, 378
Rapports de MM. L. Fredericq, Jorissen et Willem : (Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux; par Oct. Dony-Hénault et Mlle J. Van Duuren) . . 378, 381
Rapports de MM. de la Vallée Poussin et Demoulin : (Sur les relations de 4 points; par Th. De Donder) 381, 383
Rapport de M. Spring : (Observations sur le salicylate de sodium; par W. Oechsner de Coninck) 383

Communications et lectures.

Sur les butylamines primaires normales hydroxylées et éthyloxylées; par Louis Henry 384
Lignes incolores des lames biaxes parallèles au plan des axes optiques; par G. Cesàro. 397
Prismes dodécagonaux dans la calcite de Tharandt (Saxe); par le même 404
L'énergie-matière. — La théorie des électrons et la théorie du potentiel; par P. De Heen 411
Une congruence linéaire de cubiques gauches; par M. Stuyvaert. 470
Sur l'invariantologie de la cubique gauche; par le même. . . 515
Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux; par Oct. Dony-Hénault et Mlle J. Van Duuren . . 537
Sur les relations de 4 points; par Th. De Donder 639
Observations sur le salicylate de sodium; par W. Oechsner de Coninck 651

Élections.

Candidatures aux places vacantes 653
M. Alb. Lancaster élu délégué de la Classe auprès de la Commission administrative . . . . . *ib.*

Liste des ouvrages présentés . . . . . *ib.*
Errata 654

Digitized by Google

DEC 11 1907
161
S-Ed-B.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 6

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112
—
1907

Digitized by Google

Digitized by Google

DEC

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 6

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 8 juin 1907.

M. C. Le Paige, directeur.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. J. Fraipont, *vice-directeur;* Éd. Van Beneden, C. Malaise, F. Plateau, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, F. Terby, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, V. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, C. Vanlair, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, Aug. Lameere et G. Cesàro, *membres;* Th. Durand et F. Swarts, *correspondants*.

Digitized by Google

Les félicitations de la Classe seront adressées à M. de Lapparent, associé de la Section des sciences naturelles, au sujet de son élection de secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris.

CORRESPONDANCE.

M. G. Capellini, secrétaire du Comité pour commémorer le troisième centenaire de la mort du professeur de l'Université de Bologne, le célèbre naturaliste U. Aldrovandi, remercie pour l'Adresse de félicitations qui a été adressée à ce sujet à l'Université de Bologne.

— Le Comité directeur du troisième Congrès préhistorique de France tiendra sa session à Autun (Seine-et-Loire), du 12 au 18 août 1907.

— La bibliothèque de l'Académie a reçu :

De M. le Ministre des Sciences et des Arts : *La Cellule, recueil de cytologie et d'histologie générale*, tome XXIV, 1er fasc. ;

De M. le Ministre des Travaux publics : *Port d'Ostende. Diagrammes des variations du niveau de la mer pendant l'année 1906 ;*

De M. le Ministre de la Guerre : *Études et essais pour le réarmement de l'artillerie belge.*

— Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

1° a) *Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale ;*

Digitized by Google

b) *Esquisse de l'histoire des mathématiques en Belgique;* par P. Mansion;

2° a) *Le Campinien et l'âge du Mammouth en Flandre ;* b) *Sur l'existence du Quaternaire campinien à « Elephas primigenius » dans la vallée de l'Escaut, au pays de Waes;* par M. Mourlon;

3° *Perturbations magnétiques et télégraphie sans fil;* par E. Lagrange;

4° *La constitution de l'anneau des petites planètes;* par P. Stroobant;

5° *La vie des minéraux;* par Jules Félix;

6° *Revision de l'échelle du Pleistocène de la Belgique;* par le baron O. van Ertborn;

7° *Théorie de la musique;* par Maurice Gandillot (présenté par M. le Secrétaire perpétuel, avec une note ci-après);

8° a) *Notes sur les Orchidées du Brésil et des régions voisines;* b) *Note sur une Cucurbitacée nouvelle de la Chine;* etc., par Alfred Cogniaux (présenté par M. Th. Durand, avec une note ci-après).

— Remerciements.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Aposporie et sexualité chez les mousses;* par Él. et Ém. Marchal. — Commissaires : MM. Gilkinet, Gravis et Massart;

2° *Lettre de M. G. Kemna* à propos d'une note lue par M. De Heen à la séance du 13 octobre 1906 (*Effet produit sur des lampes électriques par un éclair*) et insérée dans le *Bulletin* de cette séance. — Commissaire : M. De Heen;

3° *Un nuovo Elminto della Gallinula chloropus. Anato-*

Digitized by Google

mia ed biologia; nel Dr Pasquale Mola. — Commissaires : MM. Van Beneden et Van Bambeke;

4° *Le glucoside cyanogénétique du lin;* par les professeurs R. Dunstan et A. Henry, de Londres. — Commissaires : MM. Jorissen et Gilkinet;

5° *Note sur une transformation géométrique;* par L. Godeaux. — Commissaire : M. Neuberg.

NOTES BIBLIOGRAPHIQUES.

MAURICE GANDILLOT, *Théorie de la musique*, 1907.

J'ai l'honneur d'offrir à la Classe, au nom de l'auteur, un opuscule intitulé : *Théorie de la musique*, par Maurice Gandillot, ancien élève de l'École polytechnique, 9, rue de Villesexel, à Paris.

En soumettant cet opuscule pour être remis, à titre d'hommage, à l'Académie, l'auteur m'a exprimé le désir que je le signale à la Section des sciences physiques et mathématiques de la Classe. Il se féliciterait si son œuvre, dans laquelle il s'est appliqué à la solution du vieux problème de la musique, gamme et harmonie, pouvait attirer la bienveillante attention des membres qui se livrent à des études dans le genre de celles qu'Helmholtz a si longtemps poursuivies en matière semblable (1). « Si j'exprime ce vœu, termine M. Gandillot dans sa lettre, c'est parce qu'à l'Académie des sciences de Paris, ce sont surtout des savants comme Poincaré (Sec-

---

(1) *Théorie physiologique de la musique.*

Digitized by Google

tion de géométrie) ou J. Violle (physique générale) qui se sont intéressés à mes études. »

Selon l'auteur, son opuscule, destiné à montrer que les lois de la musique sont la conséquence mmédiate d'un principe de physique bien connu, peut être considéré soit comme le développement d'une communication présentée récemment à l'Académie des sciences de Paris (1), soit comme le résumé d'une étude portant le titre d'*Essai sur la gamme*, publiée chez Gauthier-Villars également en 1906. Il n'a exposé dans l'opuscule ci-joint que quelques-unes des questions étudiées dans l'essai précité. Souvent même il s'est borné à énoncer les conclusions auxquelles le raisonnement conduit, laissant au lecteur le soin de reconstituer les démonstrations; mais, ajoute-t-il, il doit être entendu que ces démonstrations, établies d'autre part, peuvent toujours se faire rigoureusement.

Le chev. Edm. Marchal.

—

Alfr. Cogniaux, *Notes sur les Orchidées du Brésil et des régions voisines.*

Au nom de M. le professeur Alfr. Cogniaux, j'ai l'honneur de faire hommage à la Classe d'une série de notices botaniques. J'attire notamment l'attention sur le mémoire intitulé : *Notes sur les Orchidées du Brésil et des régions voisines.*

---

(1) *Sur les lois de la musique* (Comptes rendus, t. CXLIII, séance du 27 août 1906, p. 375).

Digitized by Google

On sait que M. Cogniaux est l'auteur de l'importante monographie des Orchidées publiée dans la magistrale *Flora Brasiliensis* de Philippe von Martius, continuée par Eichler. Cette monographie, formant trois volumes in-folio, comprend près de 2,000 pages et 372 planches; elle renferme les descriptions de 1,800 espèces, dont 300 extra-brésiliennes.

Durant l'impression de cette monographie, qui a demandé douze années, M. Cogniaux a reçu de nombreux matériaux. Ils n'ont pu trouver place dans l'ouvrage proprement dit, mais leur étude a servi à l'élaboration du mémoire dont je rends compte; il est doublement intéressant, car il renferme non seulement la description d'un bon nombre d'espèces nouvelles, mais aussi une riche série de données inédites, pour la géobotanique de l'Amérique du Sud.

TH. DURAND.

RAPPORTS.

Sur une forme nouvelle de l'anatase (449) observée à Nil-Saint-Vincent (Brabant); par W. Prinz.

Rapport de M. G. Cesàro, premier commissaire.

« Dans sa note, M. Prinz nous fait connaître un nouveau quadroctaèdre qu'il a rencontré dans beaucoup de cristaux d'anatase de Nil-Saint-Vincent, octaèdre auquel il assigne la notation 449 (orientation de Miller). Cette forme constitue des pointements bien développés sur les angles

Digitized by Google

culminants de l'octaèdre habituel 111. L'auteur consigne dans un tableau les résultats des mesures effectuées sur treize individus; dans quelques-uns, il a mesuré quatre éléments différents. Comme un seul angle suffit pour déterminer un quadroctaèdre, les autres peuvent être déduits du premier par le calcul et l'on peut se rendre compte de la plus ou moins grande exactitude dont les mesures étaient susceptibles; il en résulte qu'on serait tenté de donner à certains cristaux, tels que A_3, qui conduisent à une concordance presque absolue *entre les angles mesurés*, une prépondérance dans la recherche de la notation. Dans ce cas, il faudrait recourir à une notation plus compliquée que 449, car les angles calculés pour 449 diffèrent notablement des angles mesurés. Cependant, si l'on passe en revue les différents cristaux, on trouve que le rapport $\frac{l}{h}$ diffère peu de 2,25 et oscille de part et d'autre de ce nombre; de sorte que 449 est bien la notation moyenne des cristaux étudiés par M. Prinz. Voici quelques développements relatifs à l'observation qui précède, ainsi que quelques mots sur un autre octaèdre voisin de 449 $\left(\frac{l}{h} = 2,2\right)$ signalé dans le même gisement.

*
* *

Octaèdre 449. — Si l'on désigne par α l'angle de deux faces opposées sur la base, par β l'angle de l'arête culminante, par γ l'angle avec 111, par δ l'angle avec $\bar{1}\bar{1}1$ (*),

(*) Ce sont les quatre premiers angles inscrits dans le tableau de M. Prinz.

Digitized by Google

on peut calculer les trois derniers angles en les déduisant du premier à l'aide des relations

$$\cos\beta = \cos^2\frac{\alpha}{2},$$

$$\gamma = 68°18'10'' - \frac{\alpha}{2}, \qquad (1)$$

$$\delta = 68°18'10'' + \frac{\alpha}{2};$$

en outre, la notation de l'octaèdre se déduit du premier angle par la relation

$$\frac{l}{h} = A \cot\frac{\alpha}{2} \text{ (*)}. \qquad (2)$$

Cristal A_3. — L'auteur a mesuré :

$$\alpha = 96°1', \quad \beta = 63°25', \quad \gamma = 20°18', \quad \delta = 116°21';$$

or, de la valeur de α on déduit, à l'aide de (1) :

$$\beta = 63°24',5, \quad \gamma = 20°17',5, \quad \delta = 116°18',5;$$

on voit que ces valeurs sont en concordance absolue avec celles obtenues par la mesure, tandis que celles calculées pour 449 en diffèrent notablement (voir le tableau qui suit). La formule (2) donne

$$\frac{l}{h} = 2,26227;$$

(*) $A = \frac{\text{tg } 60°38'}{\cos 45°}$; $\log A = 0.4002344$.

Digitized by Google

si l'on développe ce nombre en fraction continue, on obtient comme réduites

$$\frac{l}{h} = \frac{2}{1}, \frac{7}{3}, \frac{9}{4}, \frac{43}{19}, \frac{95}{42}, \frac{138}{61}, \ldots;$$

la troisième réduite donne la notation adoptée par M. Prinz; les autres réduites conduisent aux résultats suivants :

	449	19.19.43	42.42.95	61.61.138	Mesuré (Prinz).
α	96°19′,5	95°59′,5	96° 1′,5	96° 1′	96° 1′
β	63°35′	63°24′	63°25′	63°24′,5	63°25′
γ	20° 8′,5	20°18′,5	20°17′,5	20°17′,5	20°18′
δ	116°28′	116°18′	116°19′	116°18′,5	116°21′

On voit que s'il s'agissait seulement du cristal A_3, on ne devrait pas hésiter à assigner au nouvel octaèdre la notation

19 . 19 . 43 .

Cristal A_4. — Mesuré :

$$\alpha = 96°26', \quad \beta = 63°36', \quad \gamma = 20°10';$$

les formules (1) donnent :

$$\beta = 63°38',5, \quad \gamma = 20°5'.$$

On voit qu'ici l'accord entre les différentes mesures est

Digitized by Google

moins satisfaisant que dans le cristal précédent; seulement, il faut observer que les cannelures portées par les faces 111 ôtent du poids à la mesure de γ. La formule (2) donne

$$\frac{l}{h} = 2,24578.$$

Ici, à cause du désaccord entre les angles mesurés, il n'est pas possible d'obtenir une notation plus approchée que 449 : si l'on employait la réduite $\frac{128}{57}$, qui suit $\frac{9}{4}$, on améliorerait la correspondance relative à α, mais le résultat serait inverse pour les deux autres angles :

$$\alpha = 96°26', \quad \beta = 63°38',5, \quad \gamma = 20°5'.$$

En résumé, le cristal A_4, qui paraît moins net que A_3, est bien représenté par la notation 449.

Cristal A_7. — Mesuré :

$$\alpha = 96°24', \quad \gamma = 20°14', \quad \delta = 116°16';$$

les formules (1) donnent :

$$\gamma = 20°6', \quad \delta = 116°30';$$

en outre,

$$\frac{l}{h} = 2,2471.$$

On voit que le cristal A_7 est du même type que A_4 : même léger désaccord entre α et les mesures relatives à 111, valeur de $\frac{l}{h}$ légèrement inférieure à 2,25; c'est encore un 449.

Cristal A_8. — Mesuré :

$$\alpha = 96°30', \quad \gamma = 20°11',$$

Digitized by Google

au lieu de 20°5′ déduit de α;

$$\frac{l}{h} = 2,24315.$$

Même type que A_4.

Cristal A_{15}. — Mesuré :

$$\alpha = 96°5', \quad \delta = 116°12',$$

au lieu de 116°20′,5 déduit de α;

$$\frac{l}{h} = 2,25963.$$

Ce cristal est du même type que A_5 : valeur de $\frac{l}{h}$ légèrement supérieure à 2,25; angles se rapportant mieux à 19.19.43.

Cristal A_{16}. — Mesuré :

$$\alpha = 96°11', \quad \gamma = 20°14',$$

au lieu de 20°12′,5

$$\frac{l}{h} = 2,25566.$$

Même type que A_5.

Cristal A_{19}. — Mesuré :

$$\alpha = 96°17', \quad \gamma = 20°10',$$

exact d'après les formules (1); c'est donc encore un

Digitized by Google

cristal à concordance parfaite entre les mesures, comme A_3; seulement ici

$$\frac{l}{h} = 2,25171,$$

c'est-à-dire presque exactement 449.

Dans les autres cristaux, M. Prinz n'a mesuré que α. Voici les valeurs de $\frac{l}{h}$ obtenues dans tous ces cristaux :

A_6 — 2,2418	A_{19} — 2,2517	A_{15} — 2,2596
A_8 — 2,2431	A_{18} — 2,2524	A_3 — 2,2623
A_4 — 2,2458	A_{13} — 2,2550	A_5 — 2,2669
A_7 — 2,2471	A_{16} — 2,2557	A_9 — 2,2676

On voit que $\frac{l}{h}$ oscille autour de $\frac{9}{4}$ *avec plutôt une tendance à lui être supérieur*, ce qui sépare nettement l'octaèdre de M. Prinz de 5.5.11, dont je vais parler, cette dernière forme répondant à $\frac{l}{h} = 2,2$.

* * *

Octaèdre 5.5.11. — M. Prinz dit que cette forme a été signalée par M. Rosenbusch dans les cristaux de Nil avec les incidences :

α' (arête basique) $= 82°$ (*), $\beta = 64°26'$, $\gamma = 19°15'$.

(*) α' est le supplément de l'angle α dont il a été parlé antérieurement.

Digitized by Google

Les formules (1) et (2) peuvent s'écrire plus commodément ici :

$$\cos\beta = \sin^2\frac{\alpha'}{2}, \quad \gamma = \frac{\alpha'}{2} - 21°41'50'',$$

$$\frac{l}{h} = A\,\mathrm{tg}\,\frac{\alpha'}{2}.$$

Ces formules donnent, en partant de $\alpha' = 82°$,

$$\beta = 64°30',5, \quad \gamma = 19°18',$$

c'est-à-dire qu'il existe une bonne concordance entre les mesures, ce qui indique la possibilité d'obtenir une notation plus approchée que 5.5.11.

En partant de $\beta = 64°26'$, on arrive à $\frac{\alpha'}{2} = 41°3'59''$, puis à

$$\frac{h}{l} = 0,456653.$$

En prenant $\frac{l}{h} = 0,46$, on arrive à

$$23 \,.\, 23 \,.\, 50,$$

qui est la notation indiquée dans le mémoire. Mais on peut obtenir des notations moins complexes, et s'approchant mieux, en développant $\frac{h}{l}$ en fonction continue, puis prenant les réduites. On obtient

$$\frac{h}{l} = \frac{1}{2}, \frac{5}{11}, \frac{16}{35}, \frac{21}{46}, \ldots,$$

Digitized by Google

et l'on voit que la troisième réduite $\frac{16}{35} = 0,4571...$ s'approchera mieux que $\frac{23}{50} = 0,46$ sous une forme plus simple.

En outre, si l'on prend comme donnée de départ $\alpha' = 82°$ ou $\gamma = 19°15'$, on obtient respectivement

$$\frac{h}{l} = 0,457723 = \frac{1}{2}, \frac{5}{11}, \frac{11}{24}, \frac{27}{59}, \ldots$$

$$\frac{h}{l} = 0,458575 = \frac{1}{2}, \frac{5}{11}, \frac{6}{13}, \frac{11}{24}, \ldots;$$

on voit que la réduite $\frac{11}{24}$, commune aux deux dernières valeurs de $\frac{h}{l}$, peut aussi convenir à la première, vu que

$$\frac{11}{24} - \frac{16}{35} = \frac{1}{840}.$$

Voici le tableau de correspondance entre les angles mesurés par M. Rosenbusch et les angles calculés pour les différentes notations :

	5.5.11	23.23.50	16.16.35	21.21.46	11.11.24	Angles mesurés
α'	82°23',5(*)	81°43'	82° 4',5	82° 9'	81°55',5	82°
β	64°17',5	64°39',5	64°28'	64°25',5	64°33'	64°26'
γ	19°30'	19° 9',5	19°20',5	19°22',5	19°16'	19°15'

(*) 82°23'44".

Digitized by Google

Il en résulte que si l'on veut une notation plus approchée que 5.5.11, il faut adopter 11.11.24.

*
* *

Ce rapport paraîtra peut-être un peu long pour un simple quadroctaèdre, mais j'ai eu pour but d'aller à l'encontre d'une objection que l'on pourrait faire au mémoire de M. Prinz : Y a-t-il nécessité de créer une nouvelle notation pour une face faisant avec une face de même classe, déjà connue, un angle qui n'atteint pas un degré (*)?

Les calculs détaillés qui précèdent montrent qu'il n'y a pas de confusion possible entre la forme pour laquelle M. Prinz a trouvé dans treize cristaux :

$$2{,}242 < \frac{h}{l} < 2{,}268,$$

et l'octaèdre de M. Rosenbusch pour lequel $\frac{h}{l}$ est un peu *inférieur* à 2,2.

Je demande à la Classe de voter l'insertion du travail très consciencieux de M. Prinz dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Malaise, second commissaire, déclare adhérer complètement aux conclusions de son savant confrère.

Celles-ci sont adoptées par la Classe.

(*) (11.11.24) (449) = 0°52′,5
(5.5.11) (449) = 0°38′,5;
l'angle déduit des mesures est en moyenne 0°53′.

—

Digitized by Google

Étude du paroxybenzoate de baryum; par W. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« L'auteur détermine la densité des solutions de ce sel dans l'eau, à divers titres, ainsi que sa solubilité dans l'alcool et dans certains éthers composés.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

—

Action de quelques corps solubles sur des corps insolubles; par W. Oechsner de Coninck et L. Arzalier.

Rapport de M. W. Spring.

« Les auteurs signalent une modification de l'état physique du *sulfate de baryum* lorsque ce sel est chauffé vers 90° dans une solution de chlorhydrate de méthylamine. Ils montrent aussi que le chlorure d'ammonium réagit à sec avec la litharge et avec l'oxyde de cuivre.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette seconde note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

—

Sur le nombre des bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire; par L. Godeaux.

Rapport de M. Newberg.

« Cette note est un complément à un travail antérieur qui a été publié par l'Académie; elle le rectifie sur un point. J'ai l'honneur d'en proposer l'insertion dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Valeur du rejet du centre des courbes engendrées par la superposition d'un biseau de quartz mobile à une lame normale à l'indice moyen, dans les différents minéraux; par G. Cesàro, membre de l'Académie.

Lorsqu'à une lame cristalline normale à n_m, examinée en lumière convergente, on superpose un biseau de quartz, il apparaît dans le champ du microscope des hyperboles excentriques; nous avons fait voir (*) comment le sens de rejet du centre de ces courbes indique si l'on a affaire à une substance positive ou à une négative. Dans la communication actuelle, nous examinons la grandeur même du rejet

$$y_0 = \frac{C^2 m}{e} \cdot \frac{n^2}{B \cos 2\omega}, \qquad (1)$$

et sa variation d'une substance à l'autre. Dans la formule (1), il entre, outre $C^2 m$ (constante pour un même appareil optique et un même biseau) et l'épaisseur e de la lame, l'indice moyen n, la biréfringence B et l'angle 2ω des axes optiques autour de n_g. En remplaçant les trois dernières quantités en fonction des vitesses princi-

---

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 312; 1907, p. 159.

Digitized by Google

pales a, b, c, on arrive, par l'emploi des formules approximatives habituelles, à

$$y_0 = \frac{C^2 m}{e} \cdot \frac{1}{2b - (a + c)}. \qquad (2)$$

Ainsi : *dans des lames de substances différentes, ayant même épaisseur, le rejet est inversement proportionnel à la différence entre la vitesse moyenne et la moyenne arithmétique des vitesses extrêmes.* Nous désignons le double de cette différence par Δ. La quantité

$$\Delta = 2b - (a + c)$$

est une caractéristique du minéral : d'abord, elle est positive ou négative suivant que la substance est positive ou négative, et par là elle donne le signe au rejet, comme le montre encore la formule (2); ensuite elle règle la grandeur du rejet. De même que le retard d'une lame normale à n_m donne la biréfringence du minéral lorsque l'épaisseur est connue, de même le rejet peut conduire à Δ dans des conditions analogues.

* * *

Le tableau qui suit donne les valeurs de Δ pour différents minéraux, ainsi que celles du rejet : Δ est exprimé en dix-millièmes, les rejets sont représentés par $\frac{1}{10\Delta}$; on y a ajouté les biréfringences B en millièmes. Les calculs ont été effectués en partant des indices puisés, soit dans le *Manuel* de Des Cloizeaux, soit dans les *Minéraux des roches* de MM. Michel-Lévy et Lacroix.

Digitized by Google

	Δ	Rejet	B		Δ	Rejet.	B
Sphène	285	3,5	122	Anorthose . . .	— 21,1	47	7
Tourmaline . .	— 75	13	20	Néphéline (Cav.).	17,4	57,5	4
Leucophane . .	— 72,1	14	24	Albite	16,9	59	8
Diallage . . .	69,7	14,5	24	Orthose. . . .	— 10,4	96	7
Phénacite . . .	57,9	17	16	Labradorite . .	8,2	122	8
Diopside . . .	54,1	18,5	30	Anorthite . . .	— 8,2	122	12
Prehnite . . .	47,8	21	33	Hornblende . .	— 8,1	123,5	24
Quartz	38,3	26	9	Apophyllite . .	6	167	1,4
Sanidine . . .	— 38	26	9	Péridot. . . .	5,7	175,5	36
Wollastonite . .	— 37,8	26,5	14	Idocrase . . .	— 5	197	1,5
Augite	36,8	27	21	Andésine . . .	— 4,1	244	7
Mésotype . . .	27,5	36	12	Enstatite . . .	3,5	286	9
Hypersthène . .	— 24,5	41	13	Staurotide. . .	0,2	5000	10
Topaze	22,9	44	10	Oligoclase. . .	0	∞	8
Gypse	21,5	46,5	9	Microcline. . .	0	∞	6

Ce tableau montre que, pour une même épaisseur, le rejet de la *Tourmaline* étant représenté par —1, on aura : Sanidine —2; Quartz et Augite +2; Hypersthène —3,2; Gypse +3,6; Cavolinite +4,4; Albite +4,5; Adulaire —7,4; Labradorite et Anorthite ±9,4; Péridot +13,5; Enstatite +22; enfin, l'Oligoclase montrera des barres parallèles à l'arête du biseau. Sont à remarquer les différences : entre l'Hypersthène et l'Enstatite (sur laquelle nous reviendrons plus loin), entre l'Augite et le Péridot, entre la Labradorite et l'Anorthite.

Digitized by Google

*
* *

Vérifications expérimentales. — Les résultats théoriques communiqués à l'Académie dans mes notes de 1906 et 1907 ont été soumis à de nombreuses vérifications expérimentales.

Le fait que les lames normales à l'indice moyen présentent des lignes incolores en lumière convergente (*), conception contraire aux idées reçues, se confirme pleinement. La relation entre le signe du rejet et le signe de la substance se vérifie avec entière exactitude. Quant à ce qui concerne la grandeur du rejet, dont s'occupe ma note actuelle, l'allure générale du phénomène est très nette; il va sans dire que l'on ne peut exécuter des mesures bien précises à l'aide du micromètre de la loupe Klein, parce que les hyperboles ne sont jamais suffisamment minces. La mesure s'exécute dans la position représentée par la figure 1 (**). Lorsque le cristal ou la lame n'a pas une épaisseur bien uniforme, on isole une plage à l'aide de l'oculaire Czapski, autrement les hyperboles relatives aux différentes plages apparaissant simultanément en

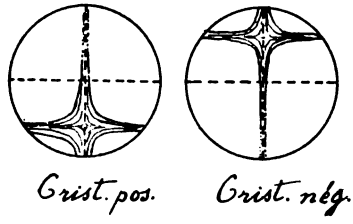


FIG. 1.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, pp. 371, 387-392; 1907 (mai).

(**) Ne pas perdre de vue qu'avec la loupe Klein l'apparence positive devient négative et inversement.

Digitized by Google

différents points du réticule, le phénomène devient confus.

Comme il s'agit de minéraux connus, j'ai déduit l'épaisseur de la mesure du retard, qui s'effectue à l'aide d'une vis micrométrique (*); dans la position représentée par la figure 1, donnant le rejet, la lecture faite à la vis donne en même temps le retard; on fait plusieurs lectures, en produisant successivement la croix noire et les deux croix violettes, lorsque la chose est possible (ou bien les lignes noires correspondant à $\lambda_r = 62,8$ et $2\lambda_r$, en surmontant l'oculaire d'un verre rouge); mais pour l'estimation du rejet, il faut opérer en lumière blanche.

J'ai employé deux biseaux de quartz de puissance différente, biseaux que j'ai gradués très soigneusement en lumière convergente, en amenant au milieu du micromètre Klein deux raies d'extinction du rouge 62,8. Le premier biseau donne un retard représenté par

$$R_q = 167,5 - 2,25n,$$

formule dans laquelle n est le nombre lu à la vis micrométrique graduée en demi-millimètres (**) avec vernier donnant le centième de millimètre. Ce biseau ne peut

---

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XXVI, no 8, pp. 208-227, 1893.

(**) On en conclut que l'angle α de ce biseau est donné exactement par $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{200}$ ($\alpha = 0°17'$ environ); c'est très approximativement le cas pour tous les biseaux que MM. Seibert, de Wetzlar, fournissent avec leurs microscopes.

Digitized by Google

enlever aux lames que tout au plus un retard de 167,5 : il convient donc pour les lames minces ou peu biréfringentes. Dans le second biseau, plus puissant que le premier, les positions donnant les raies λ_r et $2\lambda_r$ ne sont plus accessibles à la vis; on peut le graduer soit par comparaison avec le premier, soit à l'aide des raies $3\lambda_r$ et $4\lambda_r$; son retard variable est

$$R_q = 347,5 - 3,49n.$$

Ce biseau convient pour les lames épaisses ou très biréfringentes.

La formule (2) montre que, pour une même lame et pour différents biseaux de quartz, le rejet varie proportionnellement à m; or, m étant proportionnel au coefficient de n dans la valeur de R_q, les rejets donnés par les deux biseaux seront entre eux dans le rapport

$$\frac{3,49}{2,25} = 1,55.$$

Voici quelques expériences faciles à répéter :

Gypse. — Lames de clivage facile. Dans cette première expérience, on peut se faire une idée de la grandeur absolue des rejets, le tableau ci-dessus ne donnant que leurs valeurs relatives. En outre, en expérimentant sur deux lames d'épaisseur très différente, on peut vérifier la loi de la variation du rejet avec l'épaisseur :

a) Lame épaisse : $R = 322$; d'où $e = 35,8$. Le rejet est $y_0 = + 2,5$ divisions micrométriques.

Digitized by Google

b) Lame mince : R = 61,6; d'où $e = 6,8$. On doit avoir, pour le rejet de cette seconde lame,

$$\frac{y'_0}{y_0} = \frac{35,8}{6,8} = 5,26;$$

d'où

$$y'_0 = 13;$$

le centre doit être rejeté hors du champ, ce dernier ne présentant que cinq intervalles de part et d'autre du trait central. Effectivement, le biseau de quartz engendre des hyperboles dont le centre est inaccessible et qui, dans le mouvement rapide du biseau, *paraissent* basculer autour d'un point situé vers le spectateur, indiquant par là une substance positive. Comme cette lame a, à peu près, l'épaisseur des lames employées en pétrographie, on peut se faire une idée de l'apparence optique d'une substance dont le Δ a une grandeur moyenne : centre rejeté hors du champ; hyperboles qui, au moment où elles apparaissent ou disparaissent, sont nettement inclinées sur la direction de l'arête du biseau. Les apparences sont sensiblement les mêmes à l'œil nu.

Ajoutons que si l'on amène les lames ci-dessus en l'une de leurs positions d'extinction, puis que l'on défait doucement la croix, le mouvement des sommets accuse nettement la direction de la *bissectrice aiguë*. La netteté du phénomène indique une substance dont l'angle axial est modérément grand.

Tourmaline. N° 12 (*). — R = 306; d'où $e = 15,3$.

(*) Cette lame ainsi que toutes celles dont les numéros sont indiqués font partie de la collection que MM. Voigt et Hochgesang, de Göttingen, préparaient sous la direction de M. le Prof^r C. Klein;

Digitized by Google

Le rejet de cette lame, comparé à celui de la première lame de gypse, sera donné par

$$\frac{y_t}{y_g} = \frac{(\Delta e)_g}{(\Delta e)_t} = \frac{21,5 \,.\, 35,8}{75 \,.\, 15,3} = \frac{2}{3};$$

d'où

$$y_t = 1\frac{2}{3},$$

ce qui se vérifie d'une façon satisfaisante; en outre, le rejet est négatif. Observons que, si même l'épaisseur devenait trois fois plus petite, le centre resterait encore dans le champ. C'est le type d'une substance à grand Δ.

Si l'on place la lame dans une de ses positions d'extinction, puis que l'on défait lentement la croix, *on aperçoit nettement les hyperboles incolores*, dont les sommets indiquent la direction de la bissectrice aiguë, qui est ici l'axe optique. La grande netteté du phénomène montre que l'on a affaire à un uniaxe ou à un biaxe à faible angle axial.

Quartz. N° 8. — R = 210,7; d'où $e = 23,4$

$$y_q = \frac{21,5 \,.\, 35,8}{38,3 \,.\, 23,4} \cdot y_g = 2;$$

c'est-à-dire qu'une lame de quartz d'épaisseur 23 doit

---

seulement, la collection de l'Université de Liége est très ancienne, et je pense que les numéros ne correspondent pas toujours à ceux des nouvelles collections.

Digitized by Google

donner à peu près le même rejet qu'une lame de tourmaline d'épaisseur 15. C'est ce qui se vérifie avec rejet positif.

Augite. N° 66. — Lame présentant une seule série de lignes de clivage; direction d'extinction positive à 43° de ces lignes; c'est donc $g^1 = 010$; $R = 230,7$; d'où $e = 11$; $y = + 4\ ^3/_4$.

Néphéline. N° 20. — Toutes les apparences optiques montrent qu'il s'agit non de la néphéline proprement dite, mais de la cavolinite (néphéline positive) :

1° En plaçant la lame dans sa position d'extinction, puis défaisant la croix, les sommets suivent la direction d'extinction positive;

2° Par superposition du biseau de quartz, rejet positif; le centre, qui est rejeté hors du champ avec le second biseau, vient sensiblement sur son bord par l'emploi du biseau plus faible. $R = 67$; en employant les données du tableau, on obtient $e = 17$, $y = 6\ ^1/_4$ et, avec le premier biseau, $y = 4$.

Hypersthène. — Les petits cristaux du Mont-Dore, aplatis suivant g^1 et allongés suivant la verticale, conviennent très bien pour ces essais; ces cristaux présentent, outre g^1, des facettes m, e^2 et 232. La mesure de leur biréfringence nous a conduit au nombre admis.

Premier cristal : $R = 165$; $e = 13$; d'où : $n_g - n_p = 13$.

Second cristal : $R = 145,6$; $e = 10,5$; d'où : $n_g - n_p = 14$.

L'examen en lumière convergente, après superposition du biseau de quartz, indique une substance *négative*, la bissectrice aiguë étant dirigée horizontalement. On en

Digitized by Google

déduit l'orientation optique *complète* de l'hypersthène, par un essai de quelques minutes n'exigeant aucune préparation. « P. A. O. parallèle à 010; bissectrice aiguë négative normale à 100. » Ajoutons que le même essai montre qu'il s'agit d'un corps à Δ moyennement grand et donne la biréfringence si le biseau est gradué.

Bronzite. — Lame de clivage g^1; B = 9. Il faut choisir une lamelle assez mince, présentant une plage assez étendue à teinte de polarisation bien uniforme, et l'isoler par l'oculaire Czapski. On obtient des barres presque rectilignes, qui, dans le mouvement rapide du biseau, *paraissent* basculer, lorsqu'elles atteignent les bords du champ, autour d'un point très éloigné situé vers l'observateur. La substance est donc *positive;* n_g est dirigé suivant les traces des autres clivages verticaux. Donc : *la bronzite est un minéral positif, à petit* Δ, *la bissectrice aiguë y étant dirigée suivant la verticale.*

On voit comment, par notre procédé, on différencie immédiatement l'hypersthène de la bronzite, celle-ci devant donc être rapportée à l'enstatite.

*
* *

Principe sur lequel peut se baser la mesure de Δ *dans les différents minéraux.* La mesure directe du rejet ne peut être effectuée, d'abord parce que dans la plupart des cas le centre est rejeté hors du champ et ensuite parce que la mesure au micromètre ne peut donner que des résultats grossièrement approchés, même dans les cas propices.

Mais voici un principe qui me semble susceptible

Digitized by Google

d'une application pratique, du moins d'après le résultat que j'ai obtenu sans appareil spécial :

Si l'on superpose, sur la platine du microscope, deux lames (e, Δ), (e', Δ') *normales à l'indice moyen, avec leurs axes de même nom parallèles, le rejet de l'ensemble est donné par*

$$Y_0 = \frac{C^2 m}{e\Delta + e'\Delta'}. \tag{3}$$

En effet : le retard en un point x, y de la première lame est (*)

$$R = Be\left(1 - \frac{xy}{C^2 n^2}\cos 2\omega\right);$$

au même point, on a, pour la seconde lame,

$$R' = B'e'\left(1 - \frac{xy}{C^2 n'^2}\cos 2\omega'\right),$$

formules dans lesquelles 2ω et $2\omega'$ sont les angles des axes optiques *autour des bissectrices positives*. A cause de l'hypothèse faite sur l'orientation des lames, ces retards s'ajoutent et, en tenant compte de la soustraction du retard du biseau,

$$R_q = -mx + b,$$

on obtient, pour le retard résultant,

$$\mathfrak{R} = Be + B'e' - \frac{xy}{C^2}\left(\frac{Be\cos 2\omega}{n^2} + \frac{B'e'\cos 2\omega'}{n'^2}\right) + mx - b.$$

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 310 et fig. 5.

Digitized by Google

On voit que, comme dans le cas d'une seule lame, le mouvement du biseau engendrera des hyperboles excentriques; leur centre commun, qui se trouve sur le fil du réticule parallèle à l'arête du biseau, a pour ordonnée

$$Y_0 = \frac{C^2 n}{\frac{Be}{n^2}\cos 2\omega + \frac{B'e'}{n'^2}\cos 2\omega'},$$

relation qui se transforme en la formule (3) lorsqu'on y remplace n, B, cos 2ω, etc., en fonction des vitesses principales (*).

Le principe étant démontré, considérons le cas où les deux lames superposées appartiennent à des substances de signes contraires; la formule (3) prouve que si

$$e\Delta = -e'\Delta', \tag{4}$$

Y_0 devient ∞ et *l'hyperbole se transforme en une droite parallèle à l'arête du biseau.* Si donc, sur la platine du microscope, on superpose à une lame d'une substance inconnue (Δ') une lame d'épaisseur variable e d'une substance connue (Δ); si l'on fait varier e jusqu'à ce que l'ensemble présente, sous l'action du biseau de quartz mobile, des droites qui voyagent dans le champ en

(*) En appelant y_0 et y'_0 les rejets propres aux deux lames superposées, la formule (3) peut aussi s'écrire

$$\frac{1}{Y_0} = \frac{1}{y_0} + \frac{1}{y'_0};$$

sous cette forme, on voit que si les deux substances ont même signe optique, le rejet de l'ensemble est toujours inférieur aux rejets donnés par les lames isolément.

Digitized by Google

restant constamment parallèles à l'arête du biseau, le Δ' inconnu se trouvera déterminé par

$$-\Delta' = \frac{e\Delta}{e'},$$

si l'épaisseur e' a été mesurée.

Vérification pour l'hypersthène. — Les petits cristaux du Mont-Dore se prêtent très bien à la vérification de la propriété ci-dessus, en prenant pour substance connue, à épaisseur variable, un biseau de quartz placé sur la platine du microscope. Le petit cristal d'hypersthène employé avait pour épaisseur 14,1; j'ai d'abord calculé en quelle région du quartz il fallait placer le petit cristal pour que l'égalité (4) soit satisfaite : de

$$\Delta = 38{,}3, \quad \Delta' = -24{,}5, \quad e' = 14{,}1,$$

on déduit $e = 9$; le biseau A (fig. 2) a été placé sur la platine de manière qu'il présente au centre du champ le retard 81 (correspondant à l'épaisseur 9), puis j'ai déposé en ce point le petit cristal d'hypersthène 1, avec sa longueur, qui est la bissectrice positive, parallèle à la flèche de A. En passant en lumière convergente (*), et en avançant le biseau habituel B

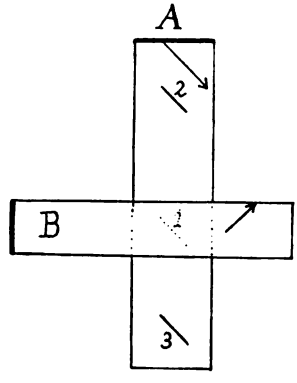


FIG. 2.

(*) A cause du peu de largeur du cristal d'hypersthène, pour que le quartz environnant ne vienne pas troubler l'observation, il faut employer l'oculaire Czapski surmonté de la loupe Klein.

Digitized by Google

dans l'ouverture ménagée au-dessus de l'objectif, on voit effectivement que les bandes qui voyagent dans le champ sont très sensiblement parallèles au fil du réticule; comme le retard de l'ensemble est de 264,3, on voit apparaître successivement les bandes violettes 112,8 et 57,5, puis la bande noire de compensation (*). En plaçant le cristal d'hypersthène en 2, puis ramenant l'ensemble au centre du champ, le quartz prédomine, Y_0 devient positif et l'on constate par le biseau B l'apparence d'un cristal positif; au contraire, si l'on place le cristal d'hypersthène en 3, au voisinage de l'arête du biseau A, l'hypersthène prédomine, Y_0 devient négatif et l'apparence devient celle d'une substance négative.

—

SUR LA DENSITÉ ET L'ÉTAT ALLOTROPIQUE DE CERTAINES VARIÉTÉS DE SOUFRE. — *Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine;* par W. Spring, membre de l'Académie.

J'ai constaté, il n'y a pas longtemps (1), que le précipité jaune, amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, qui se forme pendant la réaction de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux au sein de l'eau, n'est pas, comme

(*) Le biseau B est le second biseau dont il a été parlé dans les pages précédentes.

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 7, p. 452, 1906.

Digitized by Google

on l'avait cru, une variété spéciale de soufre, mais bien un *hydrate de soufre*, nettement défini, de formule S_8H_2O, hydrate qui jouit de la propriété de former facilement une *solution colloïdale* avec l'eau.

Ce résultat m'a engagé à soumettre aussi à un examen nouveau le précipité qui se forme, au sein de l'eau, par l'action des acides sur les polysulfures alcalins, ou bien par l'action du chlorure ferrique sur l'acide sulfhydrique.

On sait que ces deux précipités restent très longtemps en suspension dans l'eau; ils forment ce que l'on a nommé le *lait de soufre*. A ce point de vue, ils peuvent être rapprochés de l'*hydrate de soufre* et il y a lieu de se demander si le *lait de soufre* doit sa stabilité relative uniquement à la ténuité des particules de soufre qui le forment, ou bien à une parenté de composition avec l'eau, due à une hydratation?

Le fait que ces variétés de soufre sont solubles dans le sulfure de carbone tandis que l'hydrate de soufre ne l'est pas, n'est pas nécessairement exclusif de l'existence d'un hydrate. L'examen indiqué paraît, d'ailleurs, d'autant moins inutile que l'on ne possède encore aucun renseignement sur la densité de ces variétés de soufre et encore moins sur leur état moléculaire.

*
* *

La préparation des deux variétés de soufre à l'état pur et sec est une opération très longue, mais qui ne présente pas d'autre difficulté.

On a décomposé environ 500 grammes de polysulfure de potassium en solution étendue par de l'acide chlorhy-

Digitized by Google

drique dilué, et traité 1,200 grammes de chlorure ferrique dissous par un courant d'acide sulfhydrique.

Les liquides troubles ont été abandonnés dans un lieu frais jusqu'à rassemblement de la plus grande quantité du soufre libéré. Le liquide a été décanté et la boue jaunâtre qui se trouvait au fond des vases a été introduite dans des vessies dégraissées et soumise à la dialyse jusqu'à élimination des chlorures de potassium ou de fer.

Le contenu des vessies a alors été desséché dans le vide, à la température ordinaire. On a recueilli de la sorte, environ 65 grammes seulement de soufre provenant du sulfure de potassium et 40 grammes de soufre provenant de l'acide sulfhydrique. Nous désignerons le premier par A et le second par B, pour abréger.

Le soufre A était de couleur presque blanche, et totalement soluble dans le sulfure de carbone; le soufre B était jaune, mais bien plus pâle, néanmoins, que le soufre ordinaire; il n'était pas complètement soluble dans le sulfure de carbone et représentait donc un mélange de deux variétés. Deux analyses concordantes ont donné :

Partie soluble.	96.80
Partie insoluble	3.20
	100.00

En fondant l'une et l'autre variété dans un tube en verre, il n'a pas été possible de constater le dégagement de la moindre trace d'eau. Le poids des échantillons est resté, après fusion, ce qu'il était à l'origine.

Digitized by Google

*
* *

Détermination de la densité de ces variétés de soufre.

La densité de ces variétés de soufre a été prise d'abord à l'aide de la matière en poudre, puis, afin de contrôle, à l'aide des produits agglutinés en soumettant la poudre à une compression de plusieurs milliers d'atmosphères.

Bien que la détermination de la densité d'un corps soit une des opérations les plus banales de la physique, elle n'est pas toujours exempte d'imprévu. Je crois même devoir appeler l'attention sur un fait qui s'est montré au cours de mes opérations et qui est de nature à jeter le doute sur l'exactitude de plus d'une densité déterminée à l'aide de corps en poudre fine.

Dans la détermination de la densité du soufre à l'état pulvérulent, il fallait naturellement se mettre en garde contre les pertes par entraînement de matière qui devaient inévitablement se produire pendant l'introduction de cette poudre, si fine, dans l'eau. A cette fin, je n'ai pas pesé d'abord le soufre destiné à la mesure de la densité, mais j'en ai introduit une quantité quelconque dans un léger vase de platine, me réservant d'en déterminer le poids après évaporation de l'eau. Le vase de platine a été plongé ensuite dans de l'eau pure et le tout a été exposé dans le vide jusqu'à expulsion complète de l'air occlus ou dissous. Pendant le dégagement de cet air, la poudre de soufre a été, naturellement, bouleversée au point qu'une partie s'est répandue hors du creuset, dans l'eau ambiante. La *sédimentation* de la poudre de soufre n'ayant lieu qu'avec une lenteur extrême, j'ai enlevé toute l'eau troublée, à l'aide d'une pipette, et je l'ai remplacée par de

Digitized by Google

l'eau claire privée d'air. En exposant alors le vase dans le vide, j'ai constaté qu'il ne se dégageait plus de bulles de gaz. Tout était donc prêt pour la *pesée dans l'eau* de la partie de soufre restée dans le vase de platine. Cette pesée a été entreprise aussitôt et c'est ici que se place le point inattendu auquel il vient d'être fait allusion.

Lors de la vérification de la pesée, le lendemain, j'ai constaté *une forte augmentation de poids du soufre dans l'eau* (par la suite, j'ai pu calculer qu'elle atteignait 0.17 °/₀). Le surlendemain, il y avait une nouvelle augmentation de poids, mais plus faible, et ainsi de suite pendant dix jours; ce n'est qu'à partir du onzième jour que le poids a été reconnu constant.

La raison de cette augmentation de poids est évidente. En effet, les particules de soufre ne peuvent *peser* sur le vase de platine qui les contient qu'à partir du moment où elles cessent de *flotter*, ou d'être en suspension dans l'eau. La longue durée de l'augmentation de poids montre la lenteur extrême du tassement ou de la sédimentation des particules de soufre; elle montre aussi que le moment du dépôt complet des particules échappe à l'observation directe : une sédimentation que l'on estime terminée parce que l'eau qui la couvre est redevenue limpide, peut encore se trouver en plein travail. Bref, il se produit en petit, avec la poudre de soufre immergée dans l'eau, un phénomène analogue, ou identique, à celui que l'on peut observer en grand dans la nature, dans certains terrains sablonneux imprégnés d'eau. Il arrive que des masses de sable se comportent comme si elles étaient liquides, défiant tous les obstacles que l'on oppose à leur mouvement et se répandant partout. On a nommé ces masses : *sables boulants* (*Triebsand*, en alle-

Digitized by Google

mand). La condition du « boulant » réside dans une *dislocation* des masses sableuses à la suite de l'insinuation de l'eau entre les grains. Alors, comme je l'ai montré il y a quelques années (1), il n'y a plus lieu de regarder le sable et l'eau comme deux corps distincts se comportant chacun suivant sa propre densité, mais bien comme un liquide unique dont la densité serait la résultante de celles de ses constituants. On conçoit que si l'on plongeait dans ce pseudo-liquide un solide, la densité de celui-ci apparaîtrait considérablement diminuée.

Si l'on admet que l'augmentation de poids du soufre dans l'eau est vraiment due à un tassement lent, il devient intéressant d'observer de plus près la *vitesse* de ce tassement et de s'assurer s'il suit une loi simple, comme on peut le présumer.

Relevons, à cet effet, une série d'observations. On trouvera dans le tableau suivant l'augmentation de poids subie pendant dix jours par 6gr6181 de soufre extrait de l'acide sulfhydrique.

Jours.	Poids du S.	Jours.	Poids du S.
0	6.6181	6	6.6655
1	6.6374	7	6.6679
2	6.6468	8	6.6696
3	6.6535	9	6.6709
4	6.6586	10	6.6718
5	6.6625		

(1) *Quelques expériences sur l'imbibition du sable par les liquides, etc.* (Bull. de la Société belge de géologie, t. XVII, pp. 13-33, 1903.)

Digitized by Google

Pour tracer commodément, et à grande échelle, le *graphique* de ces nombres, on soustraira le poids le plus faible, 6gr6181 des poids suivants, et l'on aura la série que voici :

Jours.	Augmentation de poids.	Jours	Augmentation de poids.
0	—	6	0.0474
1	0.0193	7	0.0498
2	0.0287	8	0.0515
3	0.0354	9	0.0528
4	0.0405	10	0.0537
5	0.0444		

On adoptera une échelle telle que le millimètre représente, en ordonnées, le dixième du milligramme; de cette façon, les erreurs de tracé seront de l'ordre des erreurs de pesée. Les jours seront marqués en abscisses équidistantes; en prenant l'équidistance égale à 5 centimètres, on se trouvera dans de bonnes conditions graphiques.

La courbe obtenue est escarpée dès l'origine (voir la fig. 1), puis elle s'incline de plus en plus et se rapproche

Digitized by Google

asymptotiquement de la droite AB parallèle à l'axe des abscisses et distante de celui-ci de 537 millimètres, c'est-à-dire d'une grandeur exprimant l'augmentation finale du poids.

On peut connaître facilement la signification de cette courbe si, au lieu de considérer les augmentations de poids produites après des intervalles de temps égaux, on considère, au contraire, les temps différents nécessaires pour qu'il se produise une augmentation donnée de poids,

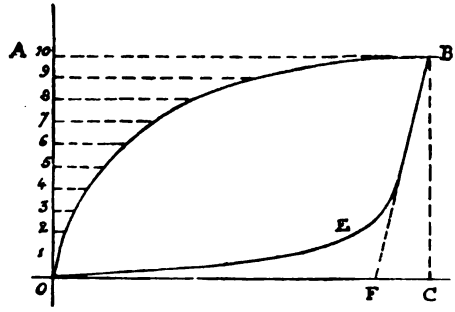


FIG. 1.

toujours la même. Pour cela, il suffit de diviser la ligne OA, égale à CB, qui représente l'augmentation totale de poids en autant de parties égales que l'on voudra et de tracer, en chacune de ces parties, l'abscisse correspondante; celle-ci donnera le temps pendant lequel se sera produite l'augmentation de poids.

Il est clair que le résultat sera d'autant plus précis que le nombre des divisions de OA sera plus grand et qu'il serait absolument exact si l'on procédait par divisions infiniment petites.

Digitized by Google

Toutefois, pour rester dans les conditions pratiques, nous diviserons OA en dix parties seulement, d'autant que nos observations se rapportent à 10 intervalles d'un jour. Alors chaque division de OA mesurera $53^{mm}7$ et représentera un poids de $5^{mg}37$. En lisant ensuite sur le graphique la longueur de l'abscisse qui passe par chacun de ces points et qui se trouve limitée par la courbe OB, on pourra dresser le tableau suivant :

Augmentations successives de poids.	Durées ou temps t.	Augmentations successives de poids.	Durées
1×53.7	8.9	6×53.7	124.6
2×53.7	20.3	7×53.7	169.0
3×53.7	36.2	8×53.7	229.0
4×53.7	59.6	9×53.7	319.2
5×53.7	88.8	10×53.7	500.0

Les *unités de durée* se calculent en tenant compte du fait que le nombre 500 exprimant dix jours, d'après l'échelle adoptée, l'*unité* sera la 500e partie de dix jours.

Si l'on prend à présent les *différences premières* de ces

Digitized by Google

durées et si l'on divise la quantité constante 53.7 par chacune de ces différences, on aura l'expression de la vitesse de sédimentation $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ de ces parties successives. Le tableau suivant renferme le résultat de ces calculs :

Durées t.	Différences premières Δt.	$\frac{53.7}{\Delta t}$ ou $\frac{\Delta p}{\Delta t}$.	Différences premières des $\frac{\Delta p}{\Delta t}$.
8.9	8.9	6.006	—
20.3	11.4	4.710	1.296
36.2	15.9	3 377	1.333
59.6	23.4	2.295	1.082
88.8	29 2	1.839	0.456
124 6	35.8	1.500	0.339
169.0	44.4	1.208	0 291
229.0	60 0	0.895	0.313
319.2	90.2	0.595	0.300
500.0	180.8	0 297	0.298

Si l'on relève les valeurs de $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ en ordonnées en prenant comme abscisses correspondantes les points équidistants de 53.7. on aura une *suite de points* OEB (voir la

Digitized by Google

fig. 1) qui montrera comment diminue la sédimentation. Rapide au début (6.006), elle n'a plus que la vingtième partie environ de son intensité (0.297) après 10 étapes.

Remarquons que, par construction, le point B (10×53.7) de l'axe des abscisses est un point de la courbe.

La comparaison des *différences premières* des valeurs $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ nous permet de faire une observation utile. Ces *différences premières* diminuent d'abord avec une grande rapidité (voir la dernière colonne du tableau précédent), puis elles deviennent *constantes*, les écarts qu'elles montrent encore étant complètement de l'ordre des erreurs d'observation. La ligne donnée par ces *différences premières* est tracée en DEB dans la figure précédente; elle se compose donc de deux parties : d'abord une suite de points à chute rapide, puis une droite inclinée sur l'axe GB. Si l'on prolonge celle-ci, elle coupe les axes en E et en B; son équation est donc de la forme.

$$y = b(a - x),$$

ou, plus particulièrement :

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = b(a - x),$$

où a représente l'augmentation de poids totale et où b est une constante spécifique. En un mot, on arrive à *une expression identique à celle qui traduit la vitesse des transformations chimiques dans le cas où une seule substance entre en activité.* Cette expression

$$\frac{dx}{dt} = v = k(A - x)$$

Digitized by Google

nous apprend que la vitesse de la réaction est à chaque instant proportionnelle à la quantité de matière transformable $A - x$; de sorte que si $x = A$, la matière transformable étant consommée, la vitesse devient nécessairement nulle. De même, l'augmentation de poids du soufre en poudre comprend, vers la fin, une époque pendant laquelle elle est à chaque instant proportionnelle à l'augmentation de poids encore possible.

Dans la première époque, dans celle du début de l'augmentation de poids, la matière se tasse probablement avec une vitesse qui relève seulement de la pesanteur et du frottement intérieur du liquide; dans la seconde époque, le frottement intérieur paraît avoir une valeur particulière, différente de celle qui lui revient dans la masse du liquide; elle peut être en relation avec les *forces capillaires* que les grains de soufre exercent sur l'eau. En un mot, les choses se passent comme si deux actions antagonistes tendaient à s'équilibrer, ainsi qu'on le voit dans les réactions chimiques réversibles. L'une de ces actions serait le pouvoir désagrégeant de l'eau qui s'exerce quand le liquide diminue entre des particules qui se touchent et qui tend à les écarter. L'autre serait la pesanteur qui, rapprochant les particules, a pour effet de chasser le liquide; mais comme celui-ci a une *rigidité* plus grande quand il est en lame mince, il oppose une résistance au rapprochement instantané des particules solides et ne cède qu'avec une lenteur en rapport avec la durée nécessitée par son écoulement.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces faits pour le moment; je me propose d'en poursuivre l'étude d'une façon spéciale et, après cet incident bien long, il est

Digitized by Google

temps de retourner au point où nous avons laissé la détermination de la densité du soufre.

* * *

Le poids du soufre dans l'eau ayant été noté, ainsi que la température de l'eau, il s'agit encore de déterminer le poids du soufre dans l'air. A cet effet, le vase de platine a été retiré de l'eau de manière à ne soulever aucune particule de soufre, puis, à l'aide d'une fine pipette, on a enlevé autant que possible de l'eau limpide et, finalement, le soufre a été soumis à la dessiccation complète en abandonnant le vase de platine dans le vide sec jusqu'à constance de poids. On s'est trouvé alors en possession des données permettant de calculer les densités cherchées.

Voici les documents recueillis.

	N° 1 Soufre A (de K_2S_n)	N° 2 Soufre B de H_2S.	N° 3 Soufre C insoluble dans CS_2, extrait du précédent.
Poids dans l'air. . .	2.8562	12.9806	0.5378
Poids dans l'eau . .	1 4660	6.6718	0.2500
Différence.	1.3902	6 3088	0.2878
Densité brute. . . .	2.0545	2.0575	1.8686
Température	13°	10°	16°

Digitized by Google

La densité brute du soufre n° B doit être corrigée parce que cet échantillon renfermait 3.20 °/₀ de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, comme on l'a vu plus haut et dont la densité n'est que 1.8686. On trouve le nombre 2.0658 qui doit remplacer 2.0575.

Afin de contrôle, on a agglutiné les variétés A, B et C par la compression et déterminé la densité des cylindres compacts formés. On a trouvé :

Densité de A	2.0511 à 10°
Densité de B.	2.0555 à 10°
Densité de C.	1.7852 à 18°

Ces résultats sont un peu plus faibles, chacun à chacun, que les précédents; ils concordent cependant d'une manière suffisante.

Le coefficient de dilatation de ces variétés de soufre n'étant pas connu, il n'est pas possible de calculer la valeur des densités pour 0°.

Les variétés A et B ont une densité si voisine que l'on peut être porté à regarder ces corps comme identiques; en outre, leur densité se rapproche tellement aussi de celle du soufre cristallin rhombique, qu'on peut se demander si l'identité ne va pas jusque-là. A l'appui de cette question, on pourrait rappeler que toutes les variétés du soufre amorphe dont la densité a été déterminée sont plus faibles que 2; elles varient, comme on sait, de 1.91 à 1.96 suivant les cas. On s'exposerait cependant à verser dans l'erreur si l'on concluait trop rapidement à une identité des matières à la suite de cette égalité de densité, car le soufre cristallisé prismatique a, de son côté, une densité (1.96) qui est du même ordre que celle des variétés de soufre insolubles.

Digitized by Google

Un examen au microscope des variétés dont il est question ici n'est pas décisif; il faut, de toute nécessité, procéder à un examen thermochimique, c'est-à-dire s'assurer si la capacité calorifique de ces corps est la même entre les mêmes limites de température. C'est ce dont nous allons nous occuper à présent.

*
* *

Pour comparer commodément la capacité calorifique de ces variétés A et B avec celle du soufre rhombique ou prismatique, on a déterminé le temps mis par un même poids de chaque variété pour s'échauffer d'un même nombre de degrés, toutes les autres conditions physiques étant les mêmes. Si cette méthode est parfois insuffisante pour la détermination précise de la *chaleur spécifique*, par suite du défaut de conductibilité des corps en poudre pour la chaleur, elle est néanmoins très utile lorsqu'il s'agit seulement de constater des différences dans la capacité calorifique chez des corps qui ont, comme c'est à présumer ici, une conductibilité égale, ou peu s'en faut. Elle a surtout le grand avantage de permettre l'observation de la vitesse de l'échauffement, degré par degré, et de fournir, en conséquence, des renseignements sur la variation éventuelle de la chaleur spécifique entre certaines limites de température.

Voici comment on a opéré :

Le soufre en poudre a été tassé, en poids toujours le même (5gr5), au fond d'un tube en verre à très fines parois. Un thermomètre divisé en cinquièmes de degré passait par un bouchon fermant le tube en verre, de manière que sa boule occupât le milieu de la poudre de

Digitized by Google

soufre. On enfonçait ensuite le tube ainsi chargé dans une étuve ayant exactement la capacité extérieure du tube et dont la température était maintenue rigoureusement constante par une triple enveloppe de vapeurs provenant de l'ébullition d'acétate d'amyle dans un appareil à reflux. On réalisait de la sorte une température constante de 127°5 dans l'étuve.

On notait ensuite, au moyen d'un chronographe accusant le cinquième de seconde, la durée de l'élévation de la température par intervalles de 5 degrés à partir seulement de la température 60°; il était à présumer, alors, que les irrégularités de *mise en régime* seraient passées.

On a fait quatre ou cinq séries de déterminations pour chaque variété du soufre. Les différences de durée de chauffe dans les séries se rapportant à une même variété de soufre ont été extrêmement faibles; par exemple pour le soufre rhombique, le plus grand écart a été de 20″ sur une durée totale de chauffe de 1,330″ soit donc environ 1.5 °/₀. La méthode est donc suffisamment précise pour ne pas laisser échapper les différences de capacité calorifique inhérentes à la nature des variétés de soufre.

Le résultat des observations se trouve consigné dans le tableau suivant. On verra qu'on a pris aussi comme élément de comparaison la variété de soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone que fournit le *soufre plastique* et que le soufre extrait du polysulfure de potassium a fait l'objet de deux examens suivant son *âge*.

Digitized by Google

Température.	Durées de l'échauffement en secondes.					
	S rhombique. 1	S prismatique. 2	S du K_2S_n (ancien). 3	S du K_2S_n (récent). 4	S de H_2S. 5	S du S plastique. 6
60	—	—	—	—	—	--
65	13.0	13.9	18.0	18.0	16.6	16.6
70	28 5	28.1	36.9	36.2	35.7	36.4
75	44.0	42.5	55.5	58.0	56.5	57.6
80	63.5	57.6	76.1	82.6	79.3	78.9
85	85.5	74.7	97.0	109.5	103.0	97.4
90	110.5	94.4	122.5	135.2	130 8	111.6
95	144.5	117.1	151.5	162.0	163.8	127.4
100	194.0	140.5	191.0	195.4	207.5	150 3
105	258.0	160.9	250.0	251.0	263.3	175.4
110	303.0	185.3	307.4	323.8	324.8	200.6
115	355.0	239.0	345.0	393 0	392.8	224.8
120	607.4	441	—	—	—	250.6
125	1330.0	650	—	—	—	—

Digitized by Google

A première vue, les conclusions à tirer de la comparaison des nombres de ce tableau paraissent assez confuses; mais en regardant de près, on s'assure que les variétés des colonnes 4, 5 et 6 sont bien différentes du soufre rhombique et du soufre prismatique. La différence ne se marque, toutefois, que jusqu'à la température de 95° environ.

A partir de ce point, les variétés 4 et 5 se rapprochent tellement du soufre rhombique qu'on peut les regarder identiques avec lui, tandis que le soufre n° 6 conserve, au-dessus de 95°, son caractère particulier. Il est donc très probable que les variétés 4 et 5 sont véritablement des variétés spéciales, bien que leur densité ne diffère guère de celle du soufre rhombique, mais qu'elles sont instables et se transforment lentement dans la variété cristalline, sans qu'il ne se marque nettement aucun point de transition. D'autre part, ces variétés se comportent, jusqu'à la température de 95°, d'une manière si semblable, qu'on doit les regarder comme *identiques entre elles*. On ne perdra pas de vue que les petites différences constatées dans les durées de chauffe peuvent tenir à ce que le soufre de la colonne 5 (soufre B) contenait, comme on l'a dit, environ 3 °/₀ de soufre insoluble dans le sulfure de carbone. Les différences physiques de ces variétés sont donc d'ordre secondaire.

Nous venons de dire que la variété 4-5 est *peu stable;* il est nécessaire de vérifier la chose. A cette fin, on a déterminé la durée de chauffe du soufre n° 4, à l'aide d'un échantillon qui a été conservé à froid, dans l'obs-

Digitized by Google

curité, dans le sous-sol du laboratoire, depuis le mois de juin de l'année précédente jusqu'au mois de mars dernier. On a obtenu les nombres de la colonne 3 ; ceux-ci montrent nettement que la substance n'est pas restée identique à elle-même : elle s'est rapprochée, dans sa structure, du soufre rhombique. Le rapprochement se marque dès la température de 75° et il va s'accentuant au point qu'à 95° il ne peut plus y avoir de doute sur la transformation qui s'est opérée.

Le soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone de la colonne 6 se comporte comme la variété 4-5, sous le rapport thermique, jusqu'à la température de 80° ; à partir de ce point, il se transforme aussi, mais au lieu de se rapprocher du soufre rhombique, comme le fait la variété 4-5, il tend vers le soufre prismatique.

*
* *

La manière de se comporter de ces diverses variétés de soufre peut être exprimée au moyen d'un graphique dans lequel les *durées* seraient portées en abscisses et les températures en *ordonnées*.

On obtient toutefois un tracé plus frappant si, au lieu de considérer les durées telles qu'elles figurent au tableau précédent, on considère les *différences premières* de ces durées qui se rapportent aux intervalles égaux de température.

On dresse facilement le tableau suivant :

Digitized by Google

Températures	Différences premières des durées.					
	S rhombique. 1	S prismatique. 2	S de K_2S_5 (ancien). 3	S de K_2S_n (récent). 4	S de K_2S. 5	S du S plastique. 6
60	—	—	—	—	—	—
65	13.0	13.9	18.0	18.0	16.6	16.6
70	15.5	14.3	18.0	18.2	19.1	19 8
75	15.5	14.4	19.5	21.8	20 8	21.2
80	19.5	15 1	20 6	24.6	22.8	21.3
85	22.0	17.1	20.9	26.9	23.7	18.5
90	25.0	19.7	25.5	25.7	27.8	14.2
95	34.0	22.7	29.0	26.8	39.0	15.8
100	49.5	23.4	39.5	33.4	43.7	22.9
105	66.0	20.4	59.0	55.6	55.8	25.1
110	45.0	24.4	57.4	72.8	61.5	25.2
115	52.9	53.7	37.6	15.2	68.0	24.2
120	252.0	202.0	—	—	—	25.8

En traduisant ce tableau graphiquement, on voit (fig. 2) que la courbe du soufre rhombique se relève rapidement

Digitized by Google

non loin de 95° pour passer par un maximum marqué B sur la figure et finalement par un minimum C vers 110°, avant de s'escarper à la température de fusion du soufre.

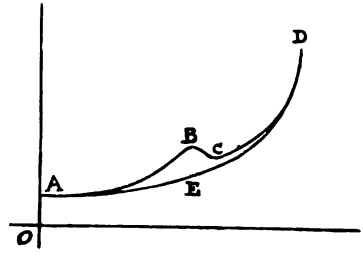


Fig. 2.

Le relèvement de la courbe vers 95° a évidemment sa raison d'être dans la transformation du soufre rhombique en soufre prismatique.

Le point de transition de ces états allotropiques est situé, comme on sait, à 96°5.

Le fait que cette transition se marque nettement ici démontre que la méthode pratiquée est suffisamment précise. Alors les courbes des autres variétés se distinguent surtout par ce que le maximum B leur fait défaut.

Elles suivent plus ou moins exactement la direction AED qui, dans la figure à échelle réduite, n'a, on le conçoit facilement, qu'une valeur indicative, mais suffisante cependant pour montrer que les variétés du soufre qui ont fait l'objet de notre examen *sont différentes* du soufre octaédrique, bien qu'elles partagent avec celui-ci la propriété de se dissoudre dans le sulfure de carbone en même temps que d'avoir la même densité.

Digitized by Google

*
* *

En résumé, il résulte des observations précédentes que :

1° Le soufre extrait des polysulfures alcalins ou de l'acide sulfhydrique n'est pas hydraté. La formation du « lait de soufre » ainsi que sa stabilité relative doit être une conséquence seulement de la ténuité extrême des particules de soufre;

2° La densité de ces variétés de soufre peut être regardée comme égale ; elle ne diffère pas sensiblement de la densité de la variété la plus stable, de celle du soufre rhombique;

3° Le soufre extrait de H_2S contient 3 °/₀ environ d'une variété insoluble dans le sulfure de carbone et d'une densité plus faible au point que le volume spécifique de cette variété est plus grand que le volume des précédents de plus de 10 °/₀;

4° Le soufre extrait des polysulfures alcalins est identique à celui que fournit l'acide sulfhydrique. Cette conclusion se base non seulement sur l'égalité de la densité de ces matières, mais encore sur l'égalité de leur capacité calorifique.

Malgré l'égalité de la densité du soufre des polysulfures et du soufre rhombique, ainsi que de leur solubilité dans le sulfure de carbone, il y a une différence réelle dans l'état moléculaire de ces corps. On se trouve en présence d'états allotropiques bien différents : la capacité calorifique du soufre rhombique est plus faible que celle du soufre des polysulfures;

5° Le soufre des polysulfures est instable. Il se transforme lentement, à froid, en soufre rhombique. Cette transformation a lieu d'autant plus rapidement que la

Digitized by Google

température est plus élevée, sans qu'un point fixe de transition ait pu être observé ;

6° Subsidiairement, pendant la pesée des poudres fines de soufre dans l'eau, en vue de la détermination de leur densité, on observe pendant plusieurs jours, après même que la sédimentation de la poudre paraît complètement achevée, une *augmentation de poids* de près de 8 pour mille du poids total. A l'origine, cette augmentation de poids a lieu avec une vitesse dont la loi échappe, mais bientôt cette vitesse se montre à chaque instant proportionnelle au poids de soufre qui reste encore suspendu dans l'eau. Elle est donc soumise à une loi de même forme que celle qui règle la vitesse de transformation chimique dans une réaction monomoléculaire.

Liége. Institut de chimie générale, mai 1907.

Sur une forme nouvelle {449} de l'anatase, observée à Nil-Saint-Vincent (Brabant); par W. Prinz, professeur à l'Université de Bruxelles.

L'anatase est abondante dans ce gisement, où elle a été signalée par M. L. De Koninck (1). Les beaux cristaux à éclat métallique, bleu ou bleu-vert par transparence, atteignent plus de 2 millimètres de longueur. Ils montrent les formes b^1 {111} a^2 {101} b^7 {117} a^{14} {107}. M. Cesàro a mesuré un cristal de ce type ayant, en outre, $b^7/_3$ {337} (2). Les bases p {001} sont rares. Les angles

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 2e série, t. XLVI, n° 8; août 1878.

(2) *Ann. de la Soc. géolog. de Belgique,* t. XV, p. xxv; 1888.

Digitized by Google

observés sont très voisins des angles calculés, ainsi qu'en témoignent les mesures suivantes :

		Calculé (Des Cloizeaux).	Mesuré.
Cristal A_4 très brillant; images pures.	(111) : $(1\bar{1}1)$	82° 9′	82° 5′
	(001) : (111)	68°18′	68°18′
	(001) : $(\bar{1}\bar{1}1)$	68°18′	68°21′
	(001) : (117)	19°45′	19°45′
	(111) : (101)	41° 4′	40°57′
	$(1\bar{1}1)$: (101)	41° 4′	41° 5′
	(001) : (107)	14°15′	14°14′
	(001) : (101)	60°38′	60°39′
	(107) : (101)	46°23′	46°25′

Les cristaux aussi riches en faces, et surtout donnant un ensemble d'aussi bons pointés, sont peu communs. Une évaluation en poids permet de dire qu'il n'y en a guère qu'un, sur bien des centaines, qui soit dans ces conditions. D'ordinaire, on ne trouve que la bipyramide }111{ fortement striée, la combinaison }111{ }101{, ou, enfin, cette combinaison associée à la bipyramide }449{ dont il est question plus loin.

M. Rosenbusch a signalé une forme particulière sur des cristaux de Nil; il lui assigne les valeurs ci-après, moyennes des mesures répétées sur dix cristaux (1) :

	Calculé.	Mesuré.	
(5.5.11) : $(5.\bar{5}.11)$	64°17′	64°26′	
(5.5.11) : $(5.5.\bar{1}\bar{1})$	82°24′	82° 0′	[donc (5.5.11) : $(\bar{5}.\bar{5}.11)$ = 97°36′]
(5.5.11) : (111)	19°30′	19°15′	

(1) *Mikroskopische Physiographie der Min. und Gesteine*, 4e éd., p. 53; 1905.

Digitized by Google

L'éminent lithologiste remarque que les indices {23.23.50} conviendraient mieux. Les mesures semblent assez flottantes, d'après ce que j'ai pu voir, surtout à cause de l'état des faces. Parmi mes nombreuses mesures, j'en ai trouvé qu'on peut rapprocher des précédentes; par exemple :

Cristal A_{10}	$(5.5.11) : (\bar{5}.\bar{5}.11)$	97°40′ moy. des deux sommets.
	$(5.5.11) : (111)$	18°48′ env.
	$(5.5.\overline{11}) : (11\bar{1})$	19° 5′ env.

Toutefois, il existe une autre forme voisine à Nil-Saint-Vincent, et qui est bien plus fréquente, au moins dans la partie du gisement que j'ai plus particulièrement explorée. Sa présence est facile à établir lorsqu'on laisse de côté, ainsi que je le fais ici, les mesures douteuses, obtenues par moyennes, au choix d'une image, à moins que cette dernière ne se distingue par sa précision évidente de celles qui l'accompagnent. Comme, au moment où je commençais ces observations, M. Baumhauer publiait son importante revue des formes de l'anatase (1), je lui soumis mes mesures, avec prière de bien vouloir me donner son avis. M. Baumhauer estime également que la forme est nouvelle. Elle vient se placer, dans les séries qu'il a établies, entre A = {337} et B = {5.5.11}, avec la notation simple A + B.

En partant de

$$(001) : (101) = 60°38' \text{ (Miller)}$$

(1) *Centralblatt für Min., Geol. und Palaeontol.*, 1903, p. 665.

Digitized by Google

on arrive à

(449) : ($\overline{449}$)	96°19'½
(449) : (4$\overline{49}$)	63°35'
(449) : (111)	20° 8'
(449) : ($\overline{111}$)	116°28'

Les mesures que j'ai continuées depuis confirment mes premiers résultats. Les faces de {449} étant petites et légèrement dépolies, on ne sait que difficilement apprécier, par un examen préliminaire, quels cristaux fourniront une image convenable de la mire. Fort souvent des faces unies, bien développées, ne m'ont rien donné au goniomètre. En outre, les fortes cannelures de {111} réfléchissent un grand nombre d'images qui rendent les pointés incertains. Ces conditions obligeaient à de longues et fastidieuses manipulations. Je les ai simplifiées en fixant les cristaux sur un petit support *ad hoc*, de telle façon qu'ils pouvaient facilement tourner autour de l'axe principal et permettre l'examen suivant deux zones perpendiculaires. Par conséquent, j'ai le plus souvent mesuré l'angle des faces {449} opposées sur la base. Lorsque j'ai obtenu des images lumineuses, mais très estompées, rendant la visée incertaine, il m'a paru préférable de noter les pointés tels quels, plutôt que de chercher à les améliorer par vernissage des faces.

Dans le tableau suivant qui réunit mes résultats, les nombres qui se répètent représentent les mesures effectuées dans des parties distinctes du cristal; ainsi, pour le cristal A_3, les quatre angles indiqués dans la seconde colonne se rapportent à quatre arêtes culminantes différentes de la forme {449}.

Digitized by Google

Nos D'ORDRE DES CRISTAUX.	(449) : ($\overline{449}$)	(449) : ($\overline{\bar{4}49}$)	(449) : (111)	(449) : ($\overline{\bar{1}\bar{1}1}$)	(111) : ($11\bar{1}$)	*Observations.*
A_3	96° 8′, 95°54′	63°24′, 64°26′ 63°26′, 63°24′	20°29′, 20°13′ 20°13′	116°21′	—	{449} régulière. diam. 1.5 millimètre.
A_4	96°31′, 96°21′	63°42′ 63°30′	20°13′, 20°11′ 20° 6′	—	—	{111} cannelée. {449} régulière.
A_5	93°54′	—	—	—	—	Deux bonnes faces.
A_6	96°32′	—	—	—	—	—
A_7	96°21′	—	20° 9′, 20°10′ 20°21′, 20°14′ 20°17′	116°16′	43°22′, 43°24′ 43°20′, 43°23′	—
A_8	96°23′, 96°32′	—	20° 4′, 20°20′ 20°10′	—	—	—
A_9	95°43′, 96° 3′	—	—	—	—	Section rectangulaire.
A_{12}	96°18′, 96° 6′	—	—	—	—	Une bonne zone.
A_{15}	96° 5′	—	—	116°12′	—	Avec {117} très petite.
A_{16}	96°11′	—	20°14′	—	—	Avec {117} très petite.
A_{17}	—	—	20°12′	116°23′	—	Trois bonnes faces.
A_{18}	96°16′, 96°16′	—	—	—	—	{449} très bonne.
A_{19}	96°17′	—	20°10′	—	—	{449} très bonne.
Angles calculés	96°19′,5	63°35′	20° 8′	116°28′	43°24′	—

Digitized by Google

Très exceptionnellement on trouve des cristaux tabulaires, très minces, permettant un examen optique. Sur ceux-ci et sur des débris de clivage suivant la base, on constate des anomalies dans la figure d'interférence, qui peuvent être fort apparentes. Dans une préparation, je mesure 10° environ pour 2E, ce qui ne donnerait, il est vrai, que moins de la moitié pour 2V.

Le minéral englobe volontiers des aiguilles de tourmaline; même les cristaux à éclat métallique, et normalement développés, les contiennent.

L'anatase de Nil-Saint-Vincent forme aussi des groupements réguliers avec le rutile (sagénite). Ce dernier est parfois associé à de la brookite, minéral que j'ai trouvé en minuscules cristaux libres dans plusieurs points du gisement, ainsi qu'à Chastres.

Laboratoire de minéralogie et de géologie
de l'Université de Bruxelles.

(Avril 1907.)

—

Étude du paroxybenzoate de baryum;
par W. Oechsner de Coninck (1).

Dans une note antérieure, j'ai fait connaître plusieurs réactions et propriétés de ce sel (2). J'ai continué cette

(1) Institut de chimie générale, Montpellier.
(2) Académie des sciences, Paris, séance du 8 avril 1907.

Digitized by Google

étude en déterminant les poids spécifiques de plusieurs solutions aqueuses :

Proportion du sel dissoute dans l'eau °/₀.	Températures.	Poids spécifiques.
0.5	16°	0.9937
0.8	17°	0.9956
1	18°	0.9964
1.1	18°	0.9982
1.5	18°	0.9998
2	18°	1.0172
2.5	18°	1.0195
3	16°	1.0221
4	17°	1.0273
5	17°	1.0324

Le paroxybenzoate de baryum se dissout nettement dans l'eau; je n'ai pas observé de *triboluminescence* comme avec le paroxybenzoate de calcium.

Action de l'alcool. — Tandis que ce dernier sel se dissout assez facilement dans l'alcool à 95 degrés, le sel de baryum anhydre ne s'y dissout que lentement et difficilement. Tout d'abord, et malgré une agitation

Digitized by Google

énergique, la liqueur alcoolique étendue est trouble, et ce trouble peut persister plusieurs jours. Si l'on ajoute quelques gouttes d'eau, le trouble augmente; la liqueur devient peu à peu opalescente, et laisse déposer un sel amorphe et pulvérulent, mélange du sel anhydre et du sel monohydraté. La solution alcoolique du sel de calcium, par contre, reste bien limpide dès l'abord, et cette limpidité persiste indéfiniment; il y a là une différence notable entre les deux sels.

Action des éthers. — J'ai essayé l'action du formiate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle sur le paroxybenzoate de baryum; les expériences ont été faites à + 15° et + 18°. Le sel ne se dissout pas dans les éthers employés; il n'y subit aucune modification appréciable; aucun phénomène de triboluminescence. Par une agitation vive et énergique, il s'émulsionne faiblement et finit par se déposer amorphe et inaltéré. Les liqueurs ne présentent ni fluorescence ni opalescence. Ces expériences ont duré cinq semaines.

Montpellier, le 27 mai 1907.

—

Action de quelques corps solubles sur des corps insolubles; par W. Oechsner de Coninck, professeur, et L. Arzalier, préparateur à l'Université (1).

Nous avons dissous dans un petit excès d'eau du chlorhydrate de méthylamine pur (1 molécule), et nous avons versé cette solution sur 1 molécule de sulfate de

(1) Institut de chimie générale, Montpellier.

Digitized by Google

baryum pur et pulvérulent. La liqueur étant placée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, nous l'avons chauffée au bain-marie entre 80 et 90°, pendant 123 jours, à raison de 5 heures par jour, soit durant 615 heures.

Nous avons remarqué que le sulfate de baryum s'émulsionnait avec une extrême facilité dans la liqueur et qu'après agitation circulaire du ballon, il retombait au fond, très lentement, mais sans subir d'agglomération moléculaire apparente. En somme, il y a une certaine différence entre les vitesses avec lesquelles il se dépose dans la solution du sel de méthylamine et dans une liqueur purement aqueuse. Nous avons constaté et vérifié que dans les conditions indiquées, *il ne s'était produit aucune réaction* entre le sel minéral et le sel organique.

Nous avons alors fait réagir la litharge avec du chlorure d'ammonium, suivant le procédé de M. Spring, c'est-à-dire en pilant et en broyant dans un mortier un mélange des deux corps; le sel ammoniacal était employé en léger excès. Il se forme, en quantité relativement notable, du chlorure de plomb, dont nous avons pu reproduire toutes les réactions. Notons que le dégagement de gaz ammoniac est immédiat et très sensible. C'est une expérience de cours. Nous avons varié l'expérience en pulvérisant les deux corps séparément, les mélangeant intimement, puis les soumettant à une forte compression qui a duré plusieurs heures, conformément aux indications déjà anciennes de M. Spring. La réaction s'est faite, et nous avons également pu caractériser le chlorure de plomb.

Enfin, nous avons fait réagir, dans les mêmes conditions, l'oxyde de cuivre noir avec le sel ammoniac; il y

Digitized by Google

a eu réaction et nous avons caractérisé facilement le chlorure cuivrique formé.

Avec la litharge et l'iodure de potassium, le résultat a été négatif, mais nous estimons que les contacts n'ont pas été assez prolongés, et nous comptons reprendre cette réaction, avec le même oxyde et avec l'iodure d'ammonium.

Nous nous réservons l'étude des réactions suivantes qui seront effectuées par la méthode de Spring : litharge et bromure d'ammonium; oxyde de cuivre et bromure d'ammonium.

Montpellier, le 27 mai 1907.

Sur le nombre de bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire; par L. Godeaux, étudiant à l'École des mines de Mons.

1. Dans un travail précédent, nous avions déterminé le nombre de droites d'une congruence linéaire qui s'appuient en deux points sur une courbe gauche du quatrième ordre c_4 de la manière suivante :

Soient a_1, a_2 les directrices de la congruence linéaire.

Les plans passant par chacune de ces droites marquent sur la courbe c_4, supposée unicursale, deux involutions I_1^4.

Ces involutions ont, d'après un théorème de M. Le Paige,

$$\binom{4-1}{1}^2 = 9$$

groupes de deux points communs; il y a donc neuf bisécantes de c_4 qui s'appuient sur a_1 et a_2.

Digitized by Google

M. Stuyvaert nous a fait remarquer que dans le cas où la c_4 était de première espèce, le nombre de bisécantes s'appuyant sur deux droites fixes était de huit.

En effet, la surface engendrée par les coniques ayant quatre points sur une courbe gauche du quatrième ordre et de première espèce, un point sur une droite, et dont les plans passent par une droite fixe, est du quatrième ordre et possède la dernière droite comme droite double. Le système de coniques a donc

$$3 \times 4 - 4 = 8$$

dégénérescences. Ces dernières correspondent aux bisécantes de la courbe s'appuyant sur les droites données (*).

Mentionnons encore que si la courbe considérée était de seconde espèce, la surface considérée serait du cinquième ordre, ainsi que M. Stuyvaert l'a démontré dans le travail cité (p. 4). Cette surface possède évidemment une droite triple et les dégénérescences sont au nombre de onze, correspondant aux neuf bisécantes de la courbe s'appuyant sur les deux droites données et aux deux trisécantes de la courbe s'appuyant sur la droite triple.

Mons, 24 avril 1907.

—

Sur la demande de M. Louis Henry, sa lecture : *Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques*, ne figurera que dans le *Bulletin* de juillet.

(*) Stuyvaert, *Étude de quelques surfaces algébriques*. Gand, Hoste, 1902, p. 13.

Digitized by Google

ÉLECTIONS.

La Classe procède, en comité secret, aux élections pour les places vacantes dans la Section des sciences mathématiques et physiques.

Pour la place de correspondant en remplacement de M. G. Cesàro, élu membre titulaire, les suffrages se portent sur M. Alexandre de Hemptinne, professeur à l'Université de Louvain.

Sont élus associés :

Pour la première place vacante par la mort de M. Moissan : M. Wallach (Otto), professeur à l'Université de Goettingue;

Pour la deuxième place vacante par la mort de M. Mendeleeff : M. Arrhenius (Svante), professeur à l'Université de Stockholm;

Pour la troisième place vacante par la mort du Marcelin Berthelot : M. Gautier (Em.-Justin-Armand), membre de l'Institut de France.

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Mansion (*P.*). Esquisse de l'histoire des mathématiques en Belgique. Paris, 1907; extr. in-8° (6 p.).

— Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (6 p.)

Mourlon (*Michel*). Le Campinien et l'Age du Mammouth en Flandre. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (4 p.).

— Sur l'existence du Quaternaire campinien à « Elephas primigenius » dans la vallée de l'Escaut, au pays de Waes. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (6 p.).

Cogniaux (*Alfred*). Note biographique sur Ernest Pfitzer. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (7 p.).

— Notices biographiques sur Auguste Glazion. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (6 p.).

— Note sur le genre Macrozanonia, de la famille des Cucurbitacées. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (4 p.).

— A propos de l'achèvement de la « Flora Brasiliensis ». Bruxelles, 1906; extr. in-8° (7 p.).

— Note sur une Cucurbitacée nouvelle de la Chine. Bruxelles, 1906; in-8° (9 p.).

— Notes sur les Orchidées du Brésil et des régions voisines. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (91 p.).

Stroobant (*P.*). La constitution de l'anneau des petites planètes. Bruxelles, 1906; extr. in-4° (43 p.).

Félix (*Jules*). La vie des minéraux. La plasmogenèse et le bio-mécanisme universel. Conférences, 1906. (43 p. in-4° autographiées et 28 pl.).

Ertborn (*baron O. van*). Revision de l'échelle du Pléistocène de la Belgique. Tableau comparé de l'échelle française

Digitized by Google

et générale du groupe tertiaire avec la légende officielle de Belgique et la légende libre de l'auteur. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (36 p.).

Ministère des Finances et des Travaux publics. Port d'Ostende. Diagrammes des variations de niveau de la mer, observées à l'extrémité de l'estacade d'Est du chenal d'entrée au port, pendant l'année 1906. Bruxelles, 1907; in-folio.

Ministère de la Guerre. Études et essais pour le réarmement de l'artillerie belge. Bruxelles, 1907; in-8° (236 p.).

État Indépendant du Congo. Annales du Musée du Congo. Ethnographie et anthropologie : Notes analytiques sur les collections ethnographiques du Musée. Tome II : Les industries indigènes, fasc. 1er : La céramique. 1907; in-4°.

LOUVAIN. *La Cellule*, recueil de cytologie et d'histologie générale, tome XXIV, 1er fasc. 1907; gr. in-8°.

—

Kopecky (*Heinrich*). Beobachtungen über die Witterung in Wien im Verlaufe der Jahre 1896 bis 1906. Eine Anregung zur weiteren Forschung für Freunde der Meteorologie. Pardubitz, 1907; in-4° (18 p., fig.).

VIENNE. *K. K. Zentral-Anstalt für Meteorologie und Geodynamik.* Jahrbücher, 1905, Band XLII; in-4°.

HAMBOURG. *Naturwissenschaftlicher Verein.* Verhandlungen 1906, XIV.

—

BALTIMORE. *Geological Survey.* Pliocene and Pleistocene, 1906.

INDIANAPOLIS. *Indiana Academy of Science.* Proceedings, 1905.

—

Digitized by Google

France.

Jousseaume (*F.*). De l'attraction et autres joyeusetés de la science. Paris, 1907; in-8° (XXII-160 p.).

Salignac Fénelon (*le vicomte F. de*). Origines et distribution géographique de la faune d'Europe. Toulouse, 1901; in-8° (32 p.).

Paris. *Observatoire d'astronomie physique*. Annales, tome II, 1906; in-4°.

Observatoire de Paris. Atlas photographique de la Lune exécuté par MM. Loewy et Puiseux, 9e fascicule, 1906.

Marseille. *Musée d'histoire naturelle*. Annales, tome X, 1906-1907; in-4°.

Rouen. *Société des Amis des sciences naturelles*. Publications de 1906.

—

Londres. *Solar physics Committee*. Spectroscopic comparaison of metals present in certain terrestrial and celestical light-sources. 1907; in-4°.

Greenwich. *Royal Observatory*. Observations, 1904. Astronomical results. Photoheliographic results. Meteorogical reductions.

Le Cap. *Royal Observatory*. Annals, vol. X, part 2; vol. XII, parts 2 and 3. General Catalogue of astrographic Standard stars, 1900.

Albert Ier de Monaco (*le prince*). Meteorological researches in the high atmosphere. Édimbourg, 1907; extr. in-8° (10 p., pl.).

Calcutta. *Geological Survey*. Memoirs, palaeontologia

Digitized by Google

Indica, vol II, n° 3 : The lower palaeozoic fossils of the Northern Shan States, Burma. 1906 ; in-4°.

LONDRES. *Entomological Society*. Transactions, 1906.

—

ITALIE.

Mazza (*Felice*). Sul grado di sviluppo delle cellule germinali in quelle anguille, distinte à Cagliari col nome di « Filatrotas » Milan, 1907 ; extr. in-8° (12 p. et 3 pl.).

— Sulle branchie supplementari di alcuni Ciprinodontini. Milan, 1907; extr. in-8° (7 p. et 3 pl.).

Puccianti (*Luigi*). Studio elettrico e ottica dell' arco alternativo. Pise, 1907; extr. in-8° (19 p.).

Rajna (*Michele*). Esame di una livella difettosa e metodo per correggerne le indicazioni. Bologne, 1906; in-4° (10 p.).

— Osservazioni meteorologiche dell' annata 1905, eseguite per R. Pirazzoli e A. Masini. Bologne, 1901 ; in-4° (31 p.).

PORTICI. *Regia Scuola superiore di agricoltura*. Annali, volume VI, 1906.

— La R. Scuola superiore di agricoltura in Portici nel passato et nel presente, 1872-1906. 1906; in-4° (331 p.).

TURIN. *R. Accademia d'agricoltura*, Annali, volume 49, 1906.

—

MITAU. *Gesellschaft für Literatur und Kunst*. Melchior von Fölckersahmbs. Relation über seine Sendung nach Stockholm im 1655 (H. Diederichs). 1906; in-4° (34 p.).

Digitized by Google

San Fernando. *Instituto y Observatorio de marina.* Anales : Eclipse total de sol del 30 de agosto de 1905. In-4°.

Helsingfors. *Commission géologique.* Bulletin, n°s 18 et 20. 1907.

— *Societas pro Fauna et Flora Fennica.* Meddelanden, 31-23, 1904-1906. Acta, 27-28, 1905-1906.

— *Société des sciences.* Bidrag till kännedom of Finlands Natur och Folk 63. Häftet. Ofversigt, XLVII. 1904-1906. Acta, tomus XXXII, 1906.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 8 juin 1907.*

M. de Lapparent élu secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris. (Félicitations.) 656

Correspondance.

Centenaire de la mort de U. Aldrovandi. (Remerciements de l'Université de Bologne pour l'Adresse de félicitations.) — Congrès préhistorique de France. Troisième session à Autun (Seine-et-Loire). — Ouvrages offerts. — Travaux manuscrits à l'examen . . . . . *ib.*

Bibliographie.

Théorie de la musique (Maurice Gandillot); note par le Chev. Edm. Marchal 658

Note sur les orchidées du Brésil et des régions voisines (Alfr. Cogniaux); note par Th. Durand 659

Rapports.

Rapport de MM. Cesàro et Malaise : Sur une forme nouvelle de l'anatase {449} observée à Nil-Saint-Vincent (Brabant); par W. Prinz 660, 669

Rapports de M. Spring :

a) Étude du paroxybenzoate de baryum; par W. Oechsner de Coninck 670

b) Action de quelques corps solubles sur des corps insolubles; par MM. Oechsner de Coninck et L. Arzalier. . . *ib.*

Rapport de M. Neuberg : Sur le nombre des bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire; par L. Godeaux . . . . . *ib.*

Communications et lectures.

Valeur du rejet du centre des courbes engendrées par la superposition d'un biseau de quartz mobile à une lame normale à l'indice moyen, dans les différents minéraux; par G. Cesàro. 671

Sur la densité de l'état allotropique de certaines variétés de soufre. — Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine; par W. Spring. 684

Sur une forme nouvelle {449} de l'anatase observée à Nil-Saint-Vincent (Brabant); par W. Prinz 706

Étude du paroxybenzoate de baryum; par W. Oechsner de Coninck 711

Action de quelques corps solubles sur des corps insolubles; par MM. Oechsner de Coninck et L. Arzalier 713

Sur le nombre de bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire; par L. Godeaux 715

Élections.

Élections aux places vacantes 717

Liste des ouvrages présentés 718

Digitized by Google

Dec. 11, 1907
161

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 7

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112
—
1907

Digitized by Google

Digitized by Google

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 7

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 6 juillet 1907.

M. C. Le Paige, directeur.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. J. Fraipont, *vice-directeur;* C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, P. De Heen, F. Terby, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, G. Cesàro, *membres;* Max. Lohest, J. Massart, V. Willem et Alex. de Hemptinne, *correspondants.*

Digitized by Google

MM. Mourlon et Rutot s'excusent, par écrit, de ne pouvoir assister à la séance.

M. le Directeur souhaite la bienvenue à M. Alexandre de Hemptinne, élu correspondant dans la dernière séance; il ajoute que la Classe compte sur son concours.

Applaudissements et remerciements de M. de Hemptinne.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel fait savoir que le 30 juin dernier a été célébré par une grandiose manifestation de savants, à Kew, près de Londres, le quatre-vingt-dixième anniversaire du doyen des associés de la Section des sciences naturelles, Sir John Dalton Hooker.

Il s'est empressé d'envoyer à l'illustre jubilaire une Adresse pour lui dire que la Classe s'associe d'esprit et de cœur à tous ceux qui l'ont félicité en la circonstance. « L'Académie royale de Belgique vous souhaite encore beaucoup d'heureux jours », a ajouté M. le chevalier Marchal.

— M. de Lapparent, associé, remercie ses confrères pour les félicitations qui lui ont été adressées de leur part au sujet de sa nomination de secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de l'Institut de France.

— MM. A. de Hemptinne, élu correspondant, Otto Wallach, Svante Arrhenius et Armand Gautier, élus associés, adressent des lettres de remerciements.

Digitized by Google

— La Classe accepte le dépôt dans les archives de l'Académie d'un pli cacheté, daté de Watermael le 4 juillet 1901, de M. Mathieu, Charles, docteur en sciences physiques et mathématiques. Ce pli porte en suscription : Juillet 1907. — I. — II. — III. — IV. — V. — VI.

— M. le Ministre des Sciences et des Arts envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire des publications de l'Association internationale de sismologie :

Quelques constantes sismiques trouvées par les macrosismes;

Erdbeben von 2. Januar 1906, Strassburg; 2 planches in-plano avec notes explicatives.

— Remerciements.

— M. le Secrétaire perpétuel présente, au nom des Corporations suédoises et norvégiennes, le volume renfermant la relation des prix Nobel décernés en 1904. Une note à ce sujet figure ci-après.

— Hommages d'ouvrages :

1° *La théorie neurogène et la théorie myogène de la pulsation cardiaque;* par Léon Fredericq ;

2° *L'Évolution des forces;* par Gustave Le Bon, associé à Paris;

3° *Notice sur « l'effet protecteur » assigné à l'acide cyanhydrique des plantes,* I et II; par M. Treub, associé à Buitenzorg;

4° *Formation sur place de la houille;* par G. Schmitz;

Digitized by Google

5° *Sur quelques cas d'asyntaxie blastoporale chez l'Amphioxus;* par Robert Legros;

6° *Congruences de triangles, cubiques gauches et autres variétés annulant des matrices;* par M. Stuyvaert;

7° *Programme et plan du voyage de la seconde Expédition antarctique belge;* par H. Arctowski;

8° *De voorouders van den mensch;* par Aug. Lameere. Traduction par J. Varendonck;

9° *La terre, astre du ciel;* par Jean Chalon;

10° *L'état civil de Jean-Baptiste van Helmont;* par G. Des Marez (présenté par M. le Secrétaire perpétuel).

— Remerciements.

NOTES BIBLIOGRAPHIQUES.

M. le Secrétaire perpétuel présente la publication portant pour titre : *Les prix Nobel en 1904* (1), faite par ordre des Corporations (institutions suédoises et norvégiennes) chargées de décerner ces prix.

ANNÉE 1904.

Académie royale des sciences de Suède. — Physique. Prix à John William Strutt, Lord Rayleigh, né en 1842, professeur au « Royal Institution », Londres, pour ses

---

(1) Voir *Bull. de l'Acad roy. de Belgique* (sciences), année 1906, p. 417, pour les prix décernés en 1901, 1902 et 1903.

Digitized by Google

recherches sur la densité des principaux gaz et sa découverte en rapport avec les recherches de l'Argon. — Chimie. Prix à Sir William Ramsay, né en 1852, professeur à l' « University College », Londres, pour sa découverte des éléments gazéiformes de l'air et la détermination de leur place dans le système périodique.

Institut royal carolin de médecine et de chirurgie. — Physiologie et médecine. Prix à Ivan Petrovitch Pawlow, né en 1849 en Russie, professeur à l'Académie impériale de médecine militaire, à Saint-Pétersbourg, en reconnaissance de ses travaux sur la physiologie de la digestion par lesquels il a transformé et agrandi nos connaissances dans ce domaine.

Académie suédoise — Littérature. Prix à Frédéric Mistral, né en Provence en 1830, poète, en considération de ce qu'il y a d'original, de génial et de vraiment artistique dans son œuvre, fidèle reflet de la nature et de la vie populaire de son pays natal, et de ses importants travaux comme philologue provençal; ainsi qu'à José Echegaray, né à Madrid en 1853, dramaturge, en considération de son œuvre géniale et étendue, qui a ravivé d'une manière indépendante et originale les grandes conditions du théâtre espagnol.

« *Prix Nobel de la Paix* » décerné par le Comité Nobel du Parlement norvégien à l'Institut de droit international, fondé à Gand (Belgique) en 1873.

Digitized by Google

Prix Charles Lemaire.

Questions relatives aux travaux publics (VIIIe période: 1er juillet 1905 au 30 juin 1907).

— Ouvrages reçus :

Vierendeel (A.). *A*. Cours de stabilité des constructions :

Tome I. Résistance des matériaux, 1906;

Tome VI. Maçonneries, fondations, béton armé (texte et planches), 1907.

B. Un cahier de manuscrits : a) Nouveau type de poutres armées en métal; *b*) Type analogue pour poutres droites en béton armé à grandes portées; *c*) Théorie des pièces chargées; *d*) Nouvelle théorie de la stabilité des fondations;

C. Farde de plans et de brochures.

Derycke (René). *Note sur les portes de flot automobiles*. Mons, 1906; cah. 8°.

Mathieu (Émile), capitaine du génie. Un pli cacheté.

Le jury se composera de MM. Van der Mensbrugghe et Massau, de l'Académie, ainsi que de MM. Lagasse de Locht, Dufourny et Lambin, du Corps des ponts et chaussées.

RAPPORTS.

Aposporie et sexualité chez les Mousses;
par Él. et Ém. Marchal.

Rapport de M. Alfr. Gilkinet, premier commissaire.

« Dans un précédent mémoire, couronné par l'Académie, MM. Él. et Ém. Marchal ont établi la monosexualité

Digitized by Google

des spores sur certaines mousses. En germant, celles-ci donnent naissance à un protonema monoïque entièrement mâle ou entièrement femelle.

Dans la fécondation, ces deux éléments fusionnent, et le résultat de cette union est la formation d'une fructification, d'une capsule, plus ou moins longuement pédicellée, d'après les espèces, dans laquelle se forment des spores unisexuées.

A quel moment du développement se produit la séparation des sexes? C'est à résoudre cette question que le travail présenté par MM. Marchal est consacré.

On sait depuis la découverte de E. Stahl que des parties détachées de la capsule et du pédicelle de certaines mousses, placées dans des conditions favorables, peuvent régénérer des protonema, c'est-à-dire cette étape de l'évolution qui donne naissance aux organes sexuels, notamment. Quelle sera la sexualité des protonema ainsi obtenus?

Seront-ils *unisexués*, comme ceux qui proviennent de la germination des spores, et la différenciation sexuelle est-elle déjà opérée dans le pédicelle et les parois de la capsule, ou bien ces protonema auront-ils encore conservé le caractère bisexuel et la séparation des sexes s'opère-t-elle dans une phase ultérieure de développement, c'est-à-dire dans la formation des spores?

Il résulte d'expériences nombreuses, exécutées par MM. Marchal, sur *Bryum cæspiticium*, *Mnium hornum* et *Bryum argenteum*, que les régénérations obtenues du pédicelle et des parois capsulaires de ces mousses ont très généralement conservé le caractère bisexuel et produisent aussi bien des archégones que des anthéridies, bien que le nombre de celles-ci soit toujours fortement

Digitized by Google

prédominant. Il en est de même de la seconde génération, obtenue par la régénération de fragments isolés de la première, même lorsque ces fragments ont été empruntés à des pédicelles d'anthéridies.

La conclusion suivante découle des recherches de MM. Marchal : La différenciation sexuelle se produit dans la formation des spores par la séparation des chromosomes en deux déterminants sexuels.

Cet examen rapide et sommaire met en évidence l'intérêt des nouvelles recherches de MM. Marchal ; leur travail, concis et précis, résume de très nombreuses et très longues expériences, accomplies avec tous les soins désirables, et j'en propose très volontiers l'insertion dans le *Bulletin* de la séance. »

MM. Gravis et Massart déclarent se rallier complètement à l'avis du premier commissaire ; cet avis est adopté par la Classe.

—

Le glucoside cyanogénétique du lin ; par le Prof^r Wyndham R. Dunstan et le Dr Thos. Henry.

Rapport de M. A. Jorissen.

« La note que MM. Dunstan et Henry adressent à l'Académie sur *Le glucoside cyanogénétique du lin* est une réponse à la réclamation de priorité que j'ai lue à la séance de janvier 1907, au sujet d'un mémoire publié par les chimistes anglais dans *Proceedings of the Royal Society*, 1906, p. 145, sous le titre de : *The occurrence*

Digitized by Google

of Phaseolunatin in common Flax (Linum usitatissimum), by Wyndham R. Dunstan, M. A., L. L. D., F. R. S., T. A. Henry D. Sc. Principal assistant in the Scientific and Technical Department of the Imperial Institute, and S. J. M. Auld Ph. D.

Je propose à la Classe de voter l'impression de cette note dans le *Bulletin* de la séance, à la condition que la même décision soit prise pour ce qui concerne les observations que je crois devoir formuler et dont je demande l'impression dans le *Bulletin*, à la suite de la réponse des chimistes anglais. » — Adopté.

Action de corps solubles sur des corps insolubles; par W. Oechsner de Coninck et Arzalier.

Rapport de M. W. Spring.

« Les auteurs ont étudié la réaction que donne, à sec et sous pression, la litharge avec le bromure et l'iodure d'ammonium, ainsi que la réaction de l'oxyde de cuivre avec le sel ammoniac.

Ils ont constaté la formation de bromure et d'iodure de plomb et la production d'un oxybromure de cuivre.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance ». — Adopté.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

A propos de l'état civil et des bustes académiques de Jean-Baptiste Van Helmont; par le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel de l'Académie royale de Belgique.

Comme vient de le dire avec raison M. G. Des Marez, archiviste adjoint de la ville de Bruxelles, dans les quelques lignes comprenant l'introduction de son opuscule sur *L'état civil de J.-B. Van Helmont* (1), il en est des biographes modernes comme des chroniqueurs du moyen âge, ils se copient les uns les autres, et chaque biographie nouvelle n'est qu'une compilation de toutes celles qui ont précédé. « Nous avons pu nous en convaincre une fois de plus, — ajoute l'auteur, — lorsque le hasard nous eût amené à devoir éplucher quelques-unes des biographies consacrées au célèbre médecin, chimiste et philosophe Jean-Baptiste Van Helmont », — issu, ajouterai-je, d'une très ancienne famille du Brabant — et dont la réputation est bien connue comme savant et érudit, l'inventeur du mot *gas*, du mot flamand *geest* (esprit), pour désigner les fluides, et qui a donné la définition exacte de la *flamme*, laquelle, selon lui, est un *gaz qui brûle* (2).

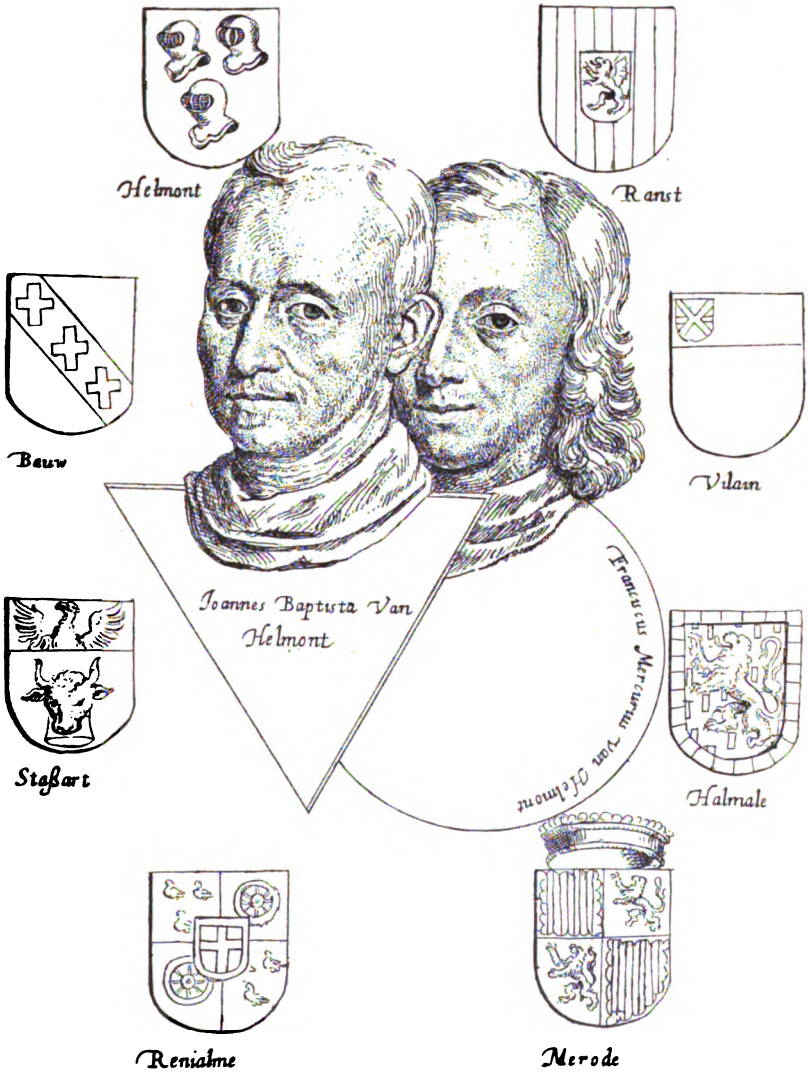
---

(1) *Annales de la Société d'archéologie de Bruxelles*, année 1907, pp. 107 à 128.

(2) Melsens, Conclusion de sa notice sur J.-B. Van Helmont. (Mém. in-8° de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXIV, 1873.)

Digitized by Google

Chev. Edm. Marchal, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), nº 7, 1907.



Digitized by Google

Digitized by Google

M. G. Des Marez s'est imposé la tâche, avec le concours de M. Liefmans, attaché à la Division des finances de l'Administration communale de Bruxelles, de retrouver les traces de la date exacte de naissance de l'illustre savant (1). C'est M. Liefmans — se fait un devoir et un plaisir de déclarer M. Des Marez — qui a retrouvé la pièce suivante dans le registre de l'année 1579 (page 135) des baptêmes de la paroisse de Sainte-Gudule, à Bruxelles :

12 Jan(uarii) Johannes Baptista van Helmont, filius Christiani et Maria Stassaer (2) *quem sus(ceperunt) Isaac de Rogg, receptor Brab(antiae) et Catharina van Cauwenberghe.*

Il en résulte donc que Jean-Baptiste Van Helmont est réellement né, non en 1577, comme on s'était généralement accordé à le dire, mais le 12 janvier 1579 (*v. style*), en style moderne 22 janvier 1579, ou plutôt le 21 janvier, car ce n'était que le lendemain de la naissance que s'administrait le baptême (3).

---

(1) Voici les variations des auteurs : — 1474, selon DIDEROT, *Étude sur la Théosophie;* — 1588, selon MORERI, *Dictionnaire historique*, et puis VAN MONS et DAVY, *Éléments de chimie philosophique;* — 1577, selon H. MASSON, *Essai sur la vie et les ouvrages de J.-B. Van Helmont;* le Père CATTOIRE, S. J.; *Dictionnaire F. Parent*, publié en 1853; Rommelaere, etc.

D'autre part, la *Grande Encyclopédie,* à laquelle notre illustre confrère M. Berthelot a collaboré, considère J.-B. Van Helmont comme *hollandais !* L'article signé C-el fait naître Jean-Baptiste à Bruxelles en 1577 et le fait mourir à *Vilvorde* (?) le 30 décembre 1644.

(2) De la famille de Stassart, de Malines, d'où descendait notre vénéré et regretté confrère de la Classe des Lettres, le baron G.-J.-A. de Stassart, né en la même ville le 2 septembre 1780, mort à Bruxelles le 10 octobre 1854.

(3) C'est Charles IX qui, par ordonnance du 4 août 1564, reporta au 1er janvier le commencement de l'année.

Digitized by Google

Dans un manuscrit n° 1553, page 68 de la collection Goethals, à la Bibliothèque royale de Bruxelles, figure une planche manuscrite coloriée représentant les armoiries d'une pierre tombale ou peut-être d'une épitaphe (?), qui a subsisté dans le chœur de la chapelle du Saint-Sacrement de l'église Sainte-Gudule à Bruxelles; elle avait au centre l'écusson, de grand module, des Helmont-Ranst, et à droite et à gauche, en proportions réduites, ceux d'ascendants, ainsi disposés (1) :

Helmont.		Ranst.
	Van Helmont.	
Bav.		Vilain.
Stassart.		Halmale.
Renialme.		Méroode (*sic*).

Dans une gravure au trait, placée en tête de la première édition de l'*Ortus Medicinae id est initia physicae inaudita* de Jean-Baptiste Van Helmont, publiée en 1648 par son fils François-Mercurius, « apud Ludovicum Elzevier », à Amsterdam, ces écussons sont disposés de la même

(1) Titre : *Recueil d'épitaphes et d'inscriptions des églises et autres lieux des Pays-Bas*. Pour la plus grande partie authentiquée, très bien dessinée et coloriée, entre lesquelles il se trouve un grand nombre qui existèrent avant les troubles de ces pays et qui périrent par le bombardement. Bruxelles, église collégiale et paroissiale de SS. Michel et Gudile (sic). Recueilli et mis en ordre par F.-C.-G. comte de Cuypers de Rijmenam, etc. Mss., t. I, p. 68.

Digitized by Google

manière, sauf que celui du centre est remplacé par les portraits accolés des Van Helmont père et fils.

Dans le registre aux décès de la paroisse Sainte-Gudule figure, à la date du 16 novembre 1635, un Jean « Hellemont » qui, s'il n'est l'un des fils de Jean-Baptiste, mort de la peste (?), aurait bien pu être Jean-Baptiste lui-même, s'est d'abord demandé M. Des Marez, si la date de la mort de Jean-Baptiste n'avait été donnée tout au long par son fils François-Mercurius dans l'*Ortus Medicinae*. Il recherche ensuite à qui il faut attribuer la pierre tombale précitée. La présence des quartiers empruntés aux familles Stassart, Renialme, Halmale et Mérode fait songer à Jean-Baptiste Van Helmont, s'est-il dit. Nous nous trouvons embarrassé pour Bauve et Vilain, déclare-t-il ensuite, et il continue en observant que, pour déterminer la raison de la présence de ces quartiers sur cette pierre, il faudrait faire des recherches systématiques dans les nombreux manuscrits généalogiques de la Bibliothèque royale. Il conclut en émettant l'hypothèse suivante, qu'il sera aisé de contrôler : « Nous ne connaissons ni les grands-parents paternels de Jean-Baptiste Van Helmont, ni les grands-parents de Marguerite van Ranst. Supposons qu'il se vérifie que le grand-père de Jean-Baptiste ait épousé une Bauve, et que le grand-père de Marguerite ait épousé une Vilain, tout devient clair à l'instant; » et il termine en disant que la pierre tombale pourrait bien être celle de l'illustre Van Helmont.

Et pourquoi pas? Cela n'est pas impossible, car c'était un privilège d'avoir sa sépulture dans l'une des chapelles attenantes au grand chœur de l'église Sainte-Gudule.

De ses six enfants connus, les cinq premiers, y compris

Digitized by Google

François-Mercurius, dont la naissance remonte au 20 octobre 1614, et non en 1618, sont nés à Vilvorde, où J.-B. Van Helmont s'était retiré dès son mariage en 1609, et où, selon *Tumulus pestis*, il passa sept années : « In quorum comutationem uxorem piam atque nobilem mihi dedit (Deus), cum qua Viluordiam me subduxi, per septennium Pyrotechniae me immolaui ac pauperum calamitatibus subueni (1). »

M. Des Marez a vainement recherché cet acte de mariage, cette année ayant été déduite par conjecture des écrits de Van Helmont.

Le dernier enfant de Jean-Baptiste, une fille Maria, est citée comme étant née le 26 octobre 1620 dans la paroisse de Sainte-Gudule, à Bruxelles.

Le 30 décembre 1644, à 6 heures du soir, Van Helmont mourut à l'âge de 67 ans, dit *Praefatio ad Lectorem* (2) : « Cùm plenâ adhuc ratione uteretur, priusque omnia eius Sacra solemnia et Iusta ipsus postulasset, nactusque esset », sans que François-Mercurius dise où.

M. Des Marez pense qu'on devrait cesser d'appeler J.-B. Van Helmont seigneur de Mérode, Royenberg et autres lieux : c'est par son alliance avec Marguerite van Ranst qu'il entra dans la famille de Mérode.

---

(1) *Tumulus pestis*, p. 147 de l'édit. de Lyon de 1655.

(2) Selon *Amico lectori*, de « Prefatio ad Lectorem » de François-Mercurius, Jean-Baptiste, peu de jours avant sa mort, avait remis à son fils son *Ortus medicinae*, où il avait résumé toute sa doctrine; il le chargea, dans les termes suivants, de mettre ces pages en ordre et de les publier : « Cape omnia mea scripta, tam cruda et incorrecta, quam penitus expurgata, eaque coniunga; tuae curae nunc illa committo; omnia ad arbitriuum tuum peragito. Omnipotenti Domino ita placuit, qui omnia fortirer aggreditur, omniaque benigne dirigit. »

Digitized by Google

Où voit-on alors que Jean-Baptiste serait mort à Vilvorde, assertion d'autant plus douteuse, même invraisemblable, que non seulement on n'y a pas trouvé son acte de décès, mais que dans le Registre aux décès de la paroisse Sainte-Gudule, au n° 3613, figure, à la date du 31 décembre 1654, la mort de sa femme Marguerite van Ranst, dans son *habitation* de la chaussée de Louvain, passé l'Étrille (*Roscam*), c'est-à-dire dans la même paroisse où était né son mari le 21 janvier 1579 (1). Il a donc été bien difficile, si pas impossible, dans ces conditions, comme l'assurait M. Henri Masson, que « sa femme rendît le dernier soupir entre ses bras! (2) ».

Si ce n'était que cela! M. le Dr J.-A. Mandon, de Limoges, qui avait pris part avec M. le Dr Rommelaere au concours pour la question posée en 1866, par

---

(1) Voici ce que renferme le Registre aux décès de la paroisse Sainte Gudule. N° 3613 : « Den 31 10bris is eene sinckingche met 10 priesters in S. Goele kercke, Jos Margareta van Ranst, weduwe van heere doctoer Hellemont, comende van op den Lovensche wech boven den Roscam (*l'Étrille*). » D'autre part, sous le n° 3644 se trouve : « Den 19 Januarij (1655) een uuytvaert gedaen met de coll. in Ste Goele Kercke voer Jos Margareta van Ranst, weduwe van den heere doctoer Helmont. »

Pour terminer, ajoutons que si à Vilvorde il ne subsiste, selon les recherches de M. le bourgmestre de Buisset, que les actes de naissance des cinq premiers enfants de Jean-Baptiste Van Helmont, M. Des Marez, avec l'aide de MM. Chibert et Colin, fonctionnaires aux Archives de la ville de Bruxelles, ont retrouvé toute une série d'actes de naissance, de mariage et de décès concernant les Van Helmont, dans les registres des paroisses de Sainte-Gudule, de Notre-Dame de la Chapelle, de Sainte-Catherine, du Finistère, de Saint-Nicolas et de Saint-Géry, situées, toutes, dans Bruxelles.

(2) *Essai sur la vie et les ouvrages de J.-B. Van Helmont* (REVUE TRIMESTRIELLE, année 1858, pp. 5-33).

Digitized by Google

l'Académie royale de médecine de Belgique, et à qui celle-ci décerna une médaille d'or de la valeur de quatre cents francs, raconte : « Van Helmont était né avec le génie de l'observation, non numérique, comme on le fait aujourd'hui, mais réfléchie. Tout enfant, il jouait avec un passereau (moineau) auquel il donnait sa langue à becqueter. L'oiseau cherchait parfois à l'avaler et l'attirait au fond de son gosier. Devenu médecin, et étudiant la digestion, Van Helmont se souvint de la saveur acide qu'il avait trouvée au gosier du passereau au temps de son enfance! »

L'Académie royale de médecine décida également l'impression de ce travail, à la suite de celui du Dr Rommelaere, dans le tome VI de ses *Mémoires* in-4°, 1866, page 563. Ce travail portait le numéro 3 du concours. « Auteur savant, ont dit les rapporteurs; travail incomplet, exposition parfois *difficile à comprendre!* »

Devant ce prodige — qui fait rêver — si on remplace « à l'avaler et l'attirait » par « mordre pour l'attirer », réelle traduction du *morsu* employé par Van Helmont, la phrase alors devient compréhensible (1)!

Félicitons M. Des Marez d'avoir mis à néant, avec l'aide de ses collaborateurs intelligents, tant d'erreurs biographiques sur Jean-Baptiste Van Helmont et sur son fils François-Mercurius.

Jean-Baptiste Van Helmont a eu, entre autres enfants,

---

(1) Huius stomachi fermenti necessitatem didici, dum puer passeres alertam, exserui linguam saepe, quam passer *morsu* apprehendebat, et sibi deglutire conabatur, atque tum sensi ingentem aciditatem in gutture passeris. *Calor efficienter non digerit, sed tantum excitatione,* p. 126, de l'ORTUS.

Digitized by Google

comme nous venons de le dire, un fils François-Mercurius, né à Vilvorde le 20 octobre 1614, et mort en 1669 à Cölln sur la Sprée, faubourg de Berlin. Ce fils, tout à la fois médecin, chimiste, théosophe, linguiste, a laissé une réputation qui était loin d'égaler celle de son père. « Sa métaphysique, car c'était son objet de prédilection, n'était qu'un mélange assez confus de doctrines empruntées tantôt à la *Kabbale*, tantôt au néo-platonisme, tantôt au christianisme; elle ne présente aucun intérêt sérieux, » a dit Alphonse Le Roy dans la notice qu'il lui a également consacrée (1).

S'il est toujours nécessaire, lorsqu'on s'occupe de biographie, d'aller consulter les sources originales, il est également indispensable de recourir aux portraits authentiques, peints ou gravés, lorsqu'il s'agit de consacrer un buste ou d'élever un monument aux célébrités nationales.

Il n'a pas dû en être ainsi, selon moi, lorsque le Gouvernement a commandé en 1863 au sculpteur Joseph Jaquet, pour l'Académie royale de médecine de Belgique, le buste de Jean-Baptiste Van Helmont. Avant que l'artiste se mît à l'œuvre, l'Académie l'invita d'abord à aller voir le buste du même Van Helmont par Godecharle, legs du baron de Stassart à l'Académie royale des sciences. M. le secrétaire Marinus écrivit en même temps (le 7 février 1863) à Jaquet : « J'ai pris les renseignements que vous m'avez demandés relativement au portrait de Van Helmont. M. Broeckx assure que celui qui se trouve dans son ouvrage, et qui a été gravé par M. Onghena de Gand, d'après un Elzevier, est celui qui *approche le plus*

(1) *Biographie nationale.*

Digitized by Google

de la vérité. Or, cet Elzevier, c'est la première édition (précitée) de l'*Ortus medicinæ* de J.-B. Van Helmont, publiée à Amsterdam en 1648, après sa mort. par son fils François-Mercurius.

Avant l'avis *Amicus doctori* se trouve la gravure dont j'ai déjà parlé, et qui représente le buste de J.-B. Van Helmont *sur l'hypoténuse d'un triangle*, et, accolé à ce buste, celui de François-Mercurius sur un cercle.

François-Mercurius étant né en 1614, devait avoir trente-deux ans lorsqu'il publia ce volume.

L'examen le plus superficiel ou la comparaison de ces bustes gravés avec les bustes sculptés démontre que le graveur gantois Onghena a pris le fils pour le père; ce choix erroné a été accepté sans contrôle par le docteur Broeckx, et mon vénéré ami Jaquet a fidèlement suivi comme modèle le portrait du fils, dans l'ignorance où il était qu'il eut existé deux Van Helmont ayant chacun leur célébrité.

Le triangle et le cercle sur lesquels reposent les bustes de Jean-Baptiste et de François-Mercurius Van Helmont prouvent, par ces signes cabalistiques, que s'ils n'ont pas été dessinés par le fils Van Helmont, c'est-à-dire par l'inspiré, ils ont dû tout au moins être suggérés par lui, ce qui renforce mon sentiment comme quoi ces portraits sont bien exactement ceux du père et du fils et non des figures de fantaisie.

Les mêmes portraits subsistent en dimensions moindres dans un petit médaillon au-dessus du grand cadre historié du titre gravé en tête des autres éditions de l'œuvre de Jean-Baptiste Van Helmont, mais toujours supportés par le triangle et le cercle symboliques!

L'ancien directeur de l'Académie des beaux-arts de Louvain, Van der Linden, a été plus heureux dans le

Digitized by Google

choix du modèle pour sa belle statue assise de Jean-Baptiste Van Helmont, qui figure sur le Nouveau Marché aux Grains de Bruxelles. Ce monument est un digne hommage rendu par la cité qui a vu naître et mourir l'illustre chimiste et médecin; de même que la statue, debout, d'André Vésale (de son vrai nom *de Wesel* ou *Wesele*), par Joseph Geefs, érigée place des Barricades, avait été antérieurement le témoignage de la reconnaissance des Bruxellois (cette statue a été érigée par souscription) à la mémoire du père de l'anatomie belge, qui avait été tour à tour médecin de Charles-Quint et de son fils Philippe. Mais Vésale, moins heureux que Van Helmont, est allé mourir misérablement à Zante, le 15 octobre 1564, à la suite d'un naufrage, tandis que nous sommes maintenant indubitablement certains que Jean-Baptiste Van Helmont est mort dans la ville où il est né (1).

Si l'on connaît la date exacte de la mort de Vésale, il n'en est pas de même de celle de sa naissance.

Selon son dernier biographe, le Dr Roth (2), professeur à l'Université de Bâle, il serait né le 1er janvier 1515 (n. s.), contrairement aux dates communément admises, du 30 avril 1513 ou du 31 décembre 1514. Il a vu le jour dans la propriété qu'occupait son père,

---

(1) La pierre tumulaire de Vésale portait cette inscription : *Andreae Vesalii Bruxellensis tumulus, qui obiit Idib. octobris anno MDLIV aetatis vero L³, cum rediiscet Hierosolymis.* — Sépulture d'André Vésale de Bruxelles, qui mourut le 15 octobre de l'année 1564, à l'âge de 50 ans, alors qu'il revenait de Jérusalem (GRASSET ST-SAUVEUR : *Voyage dans les possessions ci-devant Vénitiennes du Levant.* Paris, an XIII, t. III.)

(2) *Andreas Vesalius Bruxellensis.* Berlin, 1892, vol. in-8° avec planches, p. 58.

Digitized by Google

propriété où, avec les terrains avoisinants — sur lesquels se trouvait le gibet et qu'occupe actuellement le Palais de Justice, — fut établi, en 1616, le couvent des Frères Minimes, dont l'église a été remplacée par celle des Saints-Jean-et-Étienne-aux-Minimes.

Il s'agirait donc de consulter, pour savoir la vérité, les registres de baptême de la paroisse de Notre-Dame de la Chapelle.

Je livre la solution de cette question à la sagacité de l'excellent M. G. Des Marez.

—

Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques; par Louis Henry, membre de l'Académie.

Cette note peut servir de complément à celle que renferme le numéro d'avril du *Bulletin* (*), dans laquelle je m'occupe de la volatilité de « divers éthers acétiques » par rapport « aux alcools correspondants ».

Elle se rattache directement aussi à une note plus ancienne, publiée ici même en 1902 et intitulée : *Observations au sujet de la volatilité dans les composés carbonés, dans ses rapports avec les poids et les formules moléculaires* (**).

La volatilité trouve dans les composés carbonés, comme ailleurs, son expression et sa mesure, avec un certain degré de précision, dans le point d'ébullition.

(*) Page 285.

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 8, pp. 537-582 (année 1902).

Digitized by Google

Elle est en relation directe avec leur poids moléculaire et l'on peut dire, en pleine vérité, que, toutes choses égales d'ailleurs, elle est d'autant plus grande que le poids moléculaire est moins élevé.

Le remplacement de H, 1 en poids, dans une molécule carbonée, par le radical *acétyle*, $H_3C-\underset{|}{C}=O$, 43 en augmentant le poids moléculaire, doit par conséquent diminuer la volatilité et élever le point d'ébullition. Et à ne considérer la question qu'au point de vue gravimétrique, l'élévation dans le point d'ébullition du composé primitif doit être d'autant plus considérable que le poids moléculaire de celui-ci était plus faible et a subi ainsi, du chef de cette substitution, une augmentation plus grande.

Il s'en faut de beaucoup que les choses se passent en réalité aussi simplement, et conformément à ces principes généraux.

Il y a en effet à considérer la nature de l'élément auquel l'hydrogène, qui subit la substitution acétique, était associé, et alors que cette substitution atteint de l'hydrogène fixé sur le carbone, la nature des éléments divers fixés sur le carbone lui-même. Voici quelques exemples de l'importance de ces circonstances, exemples du genre le plus simple, puisqu'ils concernent exclusivement des composés *mono-carbonés* :

H_3C-OH	Éb.	+ 66°	− 9°
$H_3C-O.CO.CH_3$	—	+ 57°	
H_3C-SH	Éb.	+ 6°	+ 90°
$H_3C-S.CO.CH_3$	—	+ 96°	

Digitized by Google

$H_3C-N<^{CH_3}_{H}$	Éb.	+ 7°	+ 158°
$H_3C-N<^{CH_3}_{CO-CH_3}$	—	165°	
$H.CN$	Éb.	+ 26°	+ 67°
$CH_3-CO-CN$	—	+ 93°	
$H.CCl_3$	Éb.	60°	+ 110°
$CH_3-CO.CCl_3$	—	170°	
H_3C-OH	Éb.	66°	− 9°
$H_3C-O.CO.CH_3$	—	57°	
H_3C-OH	Éb.	66°	+ 82°
$H_3C-CO.CH_2-OH$	—	148°	

A ne considérer les choses que superficiellement, telles qu'elles se présentent d'elles-mêmes, et en employant les formules représentatives des corps dont on fait généralement et couramment usage, il semble que la *volatilité relative* des composés produits à la suite d'une substitution *acétique*, n'est soumise à aucune règle rationnelle, et je dirais volontiers abandonnée « au hasard », si je n'éprouvais une répugnance profonde à faire usage de ce mot vide de sens. Toutes ces singularités, ces exceptions apparentes s'évanouiraient, et tout rentrerait dans la règle, si l'on était renseigné d'une manière moins imparfaite sur la grandeur réelle de la molécule des corps dans *leur état naturel*. Les formules moléculaires

Digitized by Google

généralement en usage se rapportent en effet à l'état gazeux, ou, ce qui en est l'équivalent, à l'état de solution étendue dans certains menstrues. Pour certains corps, ces formules sont applicables aussi à l'état liquide, mais pour d'autres, que l'on dit « *polymérisés* », ou mieux peut-être « *associés* », ces formules doivent être multipliées par un coefficient *n* plus ou moins élevé, pour représenter la molécule réelle dans des états autres que l'état de gaz ou de vapeur parfaits.

Ces coefficients d' « *association* » ont des valeurs diverses, non seulement pour les fonctions diverses que peuvent remplir les composés carbonés, mais pour une même fonction considérée aux divers étages de la série de carburation ou influencée par le voisinage de certains groupements, radicaux ou éléments étrangers. Il arrive ainsi qu'une substitution *acétique*, de H par $CH_3 - CO$, est loin d'exercer en réalité la modification dans le poids moléculaire que les apparences autoriseraient à admettre, alors qu'on ne tient compte que des formules monomoléculaires habituelles.

J'ai choisi comme base de mon argumentation les éthers acétiques pour divers motifs :

a) D'abord, parce que se faisant aisément, par des procédés variés, ce sont eux qui existent en plus grand nombre.

b) Ensuite parce qu'ils sont doués d'une stabilité, sous l'action de la chaleur, que l'on ne rencontre pas toujours dans d'autres éthers, soit moins oxy-carbonés comme les formiates, soit plus carbonés comme ceux des acides gras proprement dits.

c) Enfin à cause de l'élévation de leur poids moléculaire, par rapport aux alcools.

Digitized by Google

A. — Série d'hydroxylation de l'isopentane.

A l'*isopentane* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_3$ se rattachent trois alcools mono-hydroxylés, dans les chaînons $> CH$, $- CH_2 -$ et CH_3, tertiaire, secondaire et primaire. On sait que le coefficient d'association des molécules des alcools mono-hydroxylés, à l'état liquide, est à son maximum dans les alcools primaires, à son minimum dans les isomères tertiaires correspondants. C'est ainsi qu'il se fait que la différence entre *ces alcools* en C_5 et leurs *acétates* va en augmentant régulièrement du dérivé *primaire* au dérivé *tertiaire :*

$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	130°	+ 12°
$- CH_2(OAc)$	—	142°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH(OH) - CH_3$	Éb.	113°	+ 17° (*)
$- CH(OAc) -$	—	130°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C(OH) - CH_2 - CH_3$	Éb.	102°	+ 23°
$> C(OAc) -$	—	125°	

(*) L'acétate du méthyl-isopropyl-carbinol est renseigné dans Beilstein, t. I, 3e édit., p. 409. comme bouillant à 125°, selon Wurtz. Il y a là une double erreur. L'acétate dont Wurtz s'est occupé, c'est l'acétate de l'*hydrate d'amylène* d'autrefois, aujourd'hui l'alcool amylique *tertiaire* ou le *diméthyl-éthyl-carbinol* $(H_3C_2) = - C(OH) - CH_2 - CH_3$.

Le véritable acétate iso-amylique *secondaire,* produit de l'action de $CH_3 - COCl$ sur l'alcool, bout à 130° sous la pression ordinaire. Je m'en occuperai dans un travail spécial sur cet alcool.

Digitized by Google

On remarquera que, malgré cette circonstance, les différences entre les points d'ébullition concordent sensiblement dans les séries des *alcools* et des *acétates* correspondants :

Alcools	102°	113°	130°
	11°	17°	
Acétates.	125°	130°	142°
	5°	12°	

B. — Acétates des alcools halo-substitués.

1. — *Alcool fluoré.*

On connaît l'alcool éthylique bi-fluoré $Fe_2CH - CH_2$ (OH), mis au jour par M. F. Swarts (*). Je m'en occuperai tout d'abord parce que, au point de vue où je me suis placé, c'est celui sur lequel on possède les renseignements les plus complets :

	Poids moléculaire.	Ébullition.	
$H_3C - CH_2(OH)$	46	78°	− 1°
$H_3C - CH_2(OAc)$		77°	
$Fl_2HC - CH_2(OH)$	82	95°	+ 11°
$Fl_2HC - CH_2(OAc)$		106°	

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences) pour 1902, pp. 731-760.

Digitized by Google

Quoique l'alcool bi-fluoré ait un poids moléculaire presque le double, sa transformation en acétate constitue, au point de vue de la volatilité relative, un fait d'un tout autre genre que la transformation de l'alcool primitif en ce même éther. La raison de cette différence doit être cherchée dans la différence des coefficients d'association, à l'état liquide, de ces deux alcools. Voici comment s'exprime à ce sujet M. F. Swarts :

... « L'association de l'alcool bi-fluoré à l'état de liquide pur est » beaucoup moins forte que celle de l'alcool éthylique. Les valeurs » de K (*) sont pour ce dernier de 1.083 entre 16° et 46°, de 1.172 » entre 46° et 78°; les coefficients d'association correspondants de » 2.74 et 2.43.

» Les valeurs de K pour l'alcool bi-fluoré étant respectivement » 1.263 entre 17°8 et 35°4, 1.407 entre 35°4 et 78°4, on trouve pour » les coefficients d'association correspondants à ces températures » 1.679 et 1.507.

» Les mesures de tension superficielle ont donné à cet égard des » résultats concordant avec ceux qu'avait fournis la cryoscopie (**). »

A ne considérer ces composés que dans leur forme moléculaire, il paraît étrange que la substitution de H_2, 2 en poids, par Fl_2, 38 en poids, dans le groupement $-CH_3$, détermine, dans le point d'ébullition, une élévation plus considérable dans l'acétate que dans l'alcool.

(*) Se rapportant à la mesure de la tension superficielle, selon Ramsay et Shields.

(**) Mémoire cité, p. 746.

Digitized by Google

Alcools.

	Poids moléculaire.		Ébullition.	
$CH_3 - CH_2(OH)$	46	36	78°	+ 18°
$Fe_2CH - CH_2(OH)$	82		96°	
$CH_3 - CH_2(OAc)$	88	36	77°	29°
$Fe_2CH - CH_2(OAc)$	124		106°	

Cette différence trouve sa raison d'être et son explication dans la différence des poids moléculaires réels, des alcools et des acétates, à l'état liquide, jointe à la différence des groupements fonctionnels - OH et - OAc.

2. — *Alcools chlorés.*

D'une manière générale, il en est des alcools chlorés, vis-à-vis de leurs acétates, comme de l'alcool fluoré que je viens d'examiner :

Dérivés en C_2.

$H_3C - CH_2(OH)$	46	Éb.	78°	− 1°
$- CH_2(OAc)$		—	77°	
$ClCH_2 - CH_2(OH)$	80.5	Éb.	130°	+15°
$- CH_2(OAc)$		—	145°	

Digitized by Google

$Cl_2CH - CH_2(OH)$ (*)	115.0	Éb.	146°	+ 20°
$- CH_2(OAc)$ (*)		—	166°	
$Cl_3C - CH_2(OH)$	149.5	Éb.	150°	+ 20° (**)
$- CH_2(OAc)$		—	170°	

Dérivés en C_3.

Alcools primaires.

$H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	97°	+ 4°
$- CH_2(OAc)$	—	101°	
α) $CH_3 - CHCl - CH_2(OH)$	Éb.	133°	+ 20°
$- CH_2(OAc)$	—	153°	
β) $CH_2Cl - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	160°	+ 5°
$- CH_2(OAc)$	—	165°	

On voit que si l'influence de la présence du chlore sur la valeur du coefficient d'association du composant

---

(*) Delacre, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XIII (3e sér.), p. 235, année 1887.

(**) Les chloro-acétates éthyliques sont sensiblement plus volatils que les acétates des alcools chlorés correspondants; cette différence est à son maximum dans les dérivés *bi-chlorés :*

$Cl_2HC - CH_2 . (O . CO - CH_3)$	Éb.	166°
$H_3C - CH_2 . (O . CO - CHCl_2)$	—	157°

Digitized by Google

H_2C - OH est puissante dans le dérivé α secondaire $\dot{C}HCl$, elle doit avoir cessé, ou à peu près, dans le dérivé primaire β $H_2\dot{C}Cl$, puisqu'ici la différence entre l'alcool et son acétate est sensiblement la même que dans l'alcool *propylique* primaire CH_3 - CH_2 - CH_2(OH) primitif.

Dérivés en C_3.

Alcools secondaires.

$H_3C - CH(OH) - CH_3$	Éb.	82°	+ 6°
$- CH(OAc) -$	—	88°	
$ClCH_2 - CH(OH) - CH_3$	Éb.	128°	+ 21°
$- CH(OAc) -$	—	149°	
$ClCH_2 - CH(OH) - CH_2Cl$	Éb.	176°	+ 20°
$- CH(OAc) -$	—	196°	
$ClCH_2 - CH(OH) - CH_2Br$	Éb.	196°	+ 22°
$- CH(OAc) -$	—	218°	(*)

(*) Cet *acétate* — ou acéto-chlorobromhydrine — a été fait par la réaction du $(CH_3 - CO)Cl$ sur la chloro-bromhydrine glycérique bi-primaire $ClCH_2 - CH(OH) - CH_2Br$, laquelle résulte elle-même de la réaction de l'*acide bromhydrique* HBr aq. en solution concentrée sur l'épichlorhydrine $ClCH_2 - \underbrace{CH - CH_2}_{O}$.

Cet acétate constitue un corps tout à fait analogue au dérivé bi-chloré correspondant.

Digitized by Google

$ClCH_2 - CH(OH) - CH_3$	Éb.	128°	+ 21°
$- CH(OAc) -$	—	149°	
$Cl_2CH - CH(OH) - CH_3$ (*)	Éb.	146°-148°	
$- CH(OAc) -$		»	
$Cl_3C - CH(OH) - CH_3$	Éb.	161°	+ 20°
$- CH(OAc) -$	—	181°	

Dérivés en C_4.

Alcools tertiaires.

$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C(OH) - CH_3$	Éb.	82°	+ 14°
$> C(OAc) -$	—	96°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C(OH) - CH_2Cl$	Éb.	126°	+ 27°
$> C(OAc) -$	—	153°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C(OH) - CHCl_2$	Éb.	151°	+ 24°
$> C(OAc) -$	—	175°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C(HO) - CCl_3$ (**)	Éb.	170°	+ 21°
$> C(OAc) -$	—	191°	

(*) Wohl et Roth, *Berichte, etc.*, t. XL, p. 217, année 1907.
(**) De la réaction de $CH_3 \cdot MgBr$ sur $CCl_3 \cdot CO(OCH_3)$.

Digitized by Google

On constate entre les dérivés monochlorés, alcool et acétate, une différence beaucoup plus considérable, environ le double, qu'entre l'alcool tertiaire en C_4, simple, et son acétate. Cette différence est à son maximum dans les dérivés *monochlorés;* elle diminue dans les dérivés *bichlorés* et s'affaiblit encore dans les dérivés *trichlorés*. L'augmentation progressive du poids moléculaire se fait ainsi sentir (*).

(*) On remarque que la chloruration successive d'un groupement $-CH_3$ détermine des effets différents, quant à la volatilité, dans les séries des alcools et des acétates tertiaires en C_4.

ALCOOLS.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)-CH_3$	Éb.	82°	
			+ 44°
$-CH_2Cl$	—	126°	
			+ 25°
$-CHCl_2$	—	151°	
			+ 19°
$-CCl_3$	—	170°	

ACÉTATES.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OAc)-CH_3$	Éb.	96°	
			+ 58°
$-CH_2Cl$	—	154°	
			+ 21°
$-CHCl_2$	—	175°	
			+ 16°
$-CCl_3$	—	191°	

Digitized by Google

C. — **Nitriles-alcools et acétates correspondants.**

Voici les faits :

$NC-CH_2(OH)$	Éb. 183°	− 2° à 3°
$-CH_2(OAc)$	— 180°-181°	
$NC-CH_2-CH_2(OH)$	Éb. 222°-225°	− 8° à 10°
$-CH_2(OAc)$	— 214°-215°	
$NC-(CH_2)_2-CH_2(OH)$	Éb. 238°-240°	± 0°
$-CH_2(OAc)$	— 237°	
$NC-CH_2-CH(OH)-CH_3$	Éb. 220°	− 10°
$-CH(OAc)-$	— 210°	

Tous ces nitriles, à part le dernier, sont *alcools primaires;* leurs *acétates* sont indistinctement, qu'ils soient *continus* ou *discontinus*, plus volatils que les alcools correspondants.

Cette circonstance trouve son explication dans le fait que ces nitriles-alcools sont « *moléculairement associés* » *à l'état liquide*, tout à la fois par le composant *nitrile* - CN et par le composant alcool $H_2C(OH)$; la *dissociation moléculaire*, déterminée par la transformation en éther acétique, n'a lieu que dans le groupement alcool.

Digitized by Google

D. — **Alcools et mercaptans correspondants.**

Les mercaptans ne sont pas constitués, comme les alcools, de molécules *associées*, du moins au même degré, et c'est ce qui explique tout à la fois la différence de volatilité, extraordinaire en apparence, de ces deux classes de corps et la différence d'effet que détermine, dans leur volatilité relative, l'introduction d'un groupement C_nH_{2n+1} dans les molécules de H - OH et de H - SH :

HOH	Éb. 100°	$HO.CH_3$	Éb. 66°
	− 34°		
HSH	Éb. − 63°	$HS.CH_3$	Éb. + 6°
	+ 57°		

CH_3-OH	P. M. 32	Éb. 66°	− 60°
CH_3-SH	— 48	— 6°	

De même que les alcools, les mercaptans déterminent des éthers *acétiques;* mais cette transformation s'accompagne de modifications fort différentes, d'ordre inverse, dans la volatilité des composés qui la subissent.

H_3C-OH	Éb. 66°	− 9°
H_3C-OAc	— 57°	
H_3C-SH	Éb. + 6°	+ 90°
H_3C-SAc	— + 96°	

Digitized by Google

Là où l'association moléculaire a disparu totalement ou a été amoindrie, comme dans l'alcool, abaissement du point d'ébullition, malgré l'élévation du poids moléculaire; au contraire, là où l'association moléculaire n'existait pas ou faiblement, comme dans l'hydrosulfure, élévation du point d'ébullition : c'est absolument régulier.

On remarquera en même temps la différence des rapports de volatilité qui se constate entre les alcools et les mercaptans, d'une part, et leurs dérivés *acétiques*, d'autre part.

H_3C-OH	Éb. + 66°	H_3C-SH	Éb. + 6°
	− 60°		
H_3C-OAc	Éb. 57°	H_3C-SAc	Éb. 90°
	+ 33°		

L'influence de l'état d'*association moléculaire* ne se manifeste nulle part d'une manière plus évidente et plus intéressante que dans ce groupe de composés correspondants.

Le coefficient d'*association* dans les alcools $C_nH_{2n+1}-OH$ allant en diminuant à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation, les différences que je viens de signaler vont aussi en s'affaiblissant à mesure que les radicaux C_nH_{2n+1} sont plus carbonés.

Digitized by Google

Étage.

C_2	$CH_3 - CH_2(OH)$	Éb.	78°	− 1°
	$- CH_2(OAc)$	—	77°	
	$CH_3 - CH_2(SH)$	Éb.	36°	+ 80°
	$- CH_2(SAc)$	—	116°	
C_3	$CH_3 - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	97°	+ 4°
	$- CH_2(OAc)$	—	101°	
	$CH_3 - CH_2 - CH_2(SH)$	Éb.	67°	+ 70°
	$- CH_2(SAc)$	—	137°	
	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH(OH)$	Éb.	82°	+ 6°
	$> CH(OAc)$	—	88°	
	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH(SH)$	Éb.	56°	+ 70°
	$> CH(SAc)$	—	126°	
C_4	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	Éb.	108°	+ 8°
	$- CH_2(OAc)$	—	116°	
	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2(SH)$	Éb.	88°	+ 60°
	$- CH_2(SAc)$	—	148°	

Digitized by Google

Les influences modificatrices tirées du coefficient d'association ayant disparu, ou à peu près, dans les dérivés *oxy-acétiques* et *sulfo-acétiques*, il arrive que, dans les séries homologues de ces deux sortes de dérivés, les rapports de volatilité sont rétablis normalement et de la même manière, alors qu'ils sont d'un genre tout autre dans les séries des alcools et des mercaptans correspondants.

	Oxy-acétates.		Étage.		Thio-acétates.	
Éb.	57°	+ 20°	1	Éb.	97°	+ 19°
—	77°	+ 24°	2	—	116°	+ 21°
—	101°		3	—	137°	

	Alcools.		Étage.		Mercaptans.	
Éb.	66°	+ 12°	1	Éb.	+ 6°	+ 30°
—	78°	19°	2	—	36°	+ 31°
—	97°		3	—	67°	

Il n'est pas inutile de rappeler, en terminant ce paragraphe, les relations qui existent entre l'eau et l'hydrogène sulfuré, les composés primordiaux.

	Poids moléculaire.	Ébullition.	
H . O . H	18	+ 100°	163°
H . S . H	34	− 63°	

Digitized by Google

E. — **Dérivés des glycols et des acides-alcools.**

I. — Le coefficient d'association étant à son maximum dans les alcools primaires, moindre dans les alcools secondaires, et moindre encore, ou à son minimum, dans les alcools tertiaires, on constate d'une manière intéressante les différences que l'on observe, quant à la volatilité, entre les glycols et leurs dérivés mono-acétiques primaires, selon que ces corps remplissent encore en même temps la fonction d'alcool *primaire, secondaire* ou *tertiaire.*

Je ne considérerai que le glycol éthylénique et ses dérivés de méthylation immédiats.

$(HO)CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	197°	− 15°
$(HO)CH_2 - CH_2(OAc)$	—	182°	
$H_3C - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH} - CH_2(OH)$	Éb.	188°	− 6°
$H_3C - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH} - CH_2(OAc)$	—	182°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{OH}{\vert}}{C} - CH_2(OH)$	Éb.	178°	+ 2° à 4°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{\underset{OH}{\vert}}{C} - CH_2(OAc)$	—	180°-182°	

II. — *Glycols oxy-alkylés.* — La transformation d'un composant « alcool » en composant éther simple dans un

Digitized by Google

glycol diminue son coefficient d'*association;* évidemment de là des modifications dans la volatilité relative des « acétates » par rapport aux alcools correspondants.

$H_3C - CH_2(OH)$	Éb.	78°	− 1°
$- CH_2(OAc)$	—	77°	
$(C_2H_5O)H_2C - CH_2(OH)$	Éb.	135°	+ 18°
$- CH_2(OAc)$	—	153°	
$(HO)H_2C - CH_2(OH)$	Éb.	197°	− 15°
$(HO)H_2C - CH_2(OAc)$	—	182°	
$(AcO)CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	182°	+ 4°
$(AcO)CH_2 - CH_2(OAc)$	—	186°	

Le voisinage d'un composant *éther-acide*, à la place d'un composant *éther-alcool*, détermine une diminution plus considérable encore dans le coefficient d'association du composant « alcool ». De là une influence plus grande encore sur la volatilité relative de l'acétate correspondant.

$(C_2H_5O)CO - CH_2(OH)$	Éb.	160°	+ 19°
$- CH_2(OAc)$	—	179°	
$CH_3 - CH(OH) - CH_3$	Éb.	82°	+ 6°
$- CH(OAc) -$	—	88°	
$(C_2H_5O)CO - CH(OH) - CH_3$	Éb.	155°	+ 22°
$- CH(OAc) -$	—	177°	

Digitized by Google

Je rattacherai à cette série de composés les alcools acétoniques et leurs acétates.

$CH_3-CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	97°	+ 5°
$-CH_2(OAc)$	—	102°	
$CH_3-CO-CH_2(OH)$	Éb.	147°	+ 27°
$-CH_2(OAc)$	—	174°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)$	Éb.	116°	+ 9°
$-CH_2(OAc)$	—	125°	
$CH_3-CH_2-CO-CH_2(OH)$	Éb.	153°-154°	+ 24°-27° (*)
$-CH_2(OAc)$	—	178°-180°	
$CH_3-CH(OH)CH_2-CH_3$	Éb.	99°	+ 12°-14°
$-CH(OAc)-$	—	111°-113°	
$CH_3-CH(OH)-CO-CH_3$	Éb.	144°	+ 20°
$-CH(OAc)-$	—	164°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	136°	+ 12°
$-CH_2(OAc)$	—	148°	
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	207°-208°	+ 6°
	—	213°-214°	

(*) A. Kling.

Digitized by Google

On voit que si l'influence du composant CO est puissante quand il est immédiatement voisin du composant alcool, elle a disparu par l'interposition d'un système bi-carboné $-CH_2-CH_2-$.

F. — Alcools et acétates non saturés.

On est autorisé à admettre que la disparition progressive de l'hydrogène dans le système CH_3-CH_2-, voisin du composant « alcool » $H_2C-(OH)$, en diminuant l'intensité du caractère alcool vis-à-vis de l'acide acétique, détermine une diminution progressive dans le coefficient d'association moléculaire de l'alcool. Aussi la volatilité relative des *acétates* correspondants en est sensiblement influencée.

$H_3C-CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	97°	+ 4°
$-CH_2(OAc)$	—	101°	
$H_2C=CH-CH_2(OH)$	Éb.	97°	+ 6°
$-CH_2(OAc)$	—	103°	
$HC\equiv C-CH_2(OH)$	Éb.	115°	+ 10°
$-CH_2(OAc)$	—	124°-125°	

G. — Alcools et acétates phénylés.

Le groupement *phényle* C_6H_5 détermine dans l'intensité du caractère « alcool », et par conséquent dans le coefficient de leur « association physique », une influence plus considérable, dans le sens négatif, que le groupement « méthyle » CH_3.

Digitized by Google

Aussi les différences de volatilité entre les alcools et les acétates correspondants sont-elles, contrairement à ce que l'on pourrait présumer, vu la différence des poids moléculaires, plus considérables entre les dérivés *phénylés* qu'entre les dérivés *méthylés* correspondants.

Les exemples à citer de ce fait intéressant ne sont malheureusement pas nombreux.

Dérivés primaires.

$CH_3 - CH_2(OH)$	Éb.	78°	− 1°
$- CH_2(OAc)$	—	77°	
$C_6H_5 - CH_2(OH)$	Éb.	206°	+ 10°
$- CH_2(OAc)$	—	216°	
$CH_3 - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	97°	+ 4°
$- CH_2(OAc)$	—	131°	
$C_6H_5 - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb.	212°	+ 12°
$- CH_2(OAc)$	—	224°	

Dérivés secondaires.

$CH_3 - CH(OH) - CH_3$	Éb.	82°	+ 6°
$- CH(OAc) -$	—	88°	
$C_6H_5 - CH(OH) - CH_3$	Éb.	203°	10° à 13°
$- CH(OAc) -$	—	213°-216°	

Digitized by Google

$CH_3-CH(OH)-CH_2$	Éb.	99°	+ 12°
$-CH(OAc)-$	—	111°	
$C_6H_5-CH(OH)-CH_2-CH_3$	Éb.	212°	15° à 16°
$-CH(OAc)-$	—	227°-228°	

Il suit de là ce fait, assez singulier, que les différences de volatilité, du chef du remplacement de $-CH_3$ par $-C_6H_5$ sont plus considérables entre les *acétates* qu'entre les *alcools*.

$CH_3-CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	97°	115°
$C_6H_5-CH_2-CH_2(OH)$	—	212°	
$CH_3-CH_2-CH_2(OAc)$	Éb.	101°	123°
$C_6H_5-CH_2-CH_2(OAc)$	—	224°	

Cette influence exercée par la présence de C_6H_5 paraît ne se produire que dans un rayon fort étroit, alors que le groupement est lié directement aux chaînons « alcool » ou « acétate », il semble que l'interposition d'un groupement $-CH_2-$ la fait déjà disparaître, comme le montrent les composés suivants :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	+ 116°	+ 9°
$-CH_2(OAc)$	—	125°	
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	235°	+ 9° à 10°
$-CH_2(OAc)$	—	244°-245°	

—

Digitized by Google

Aposporie et sexualité chez les Mousses;
par Él. et Ém. Marchal.

I. — Introduction.

Dans son rapport sur le mémoire intitulé : *Recherches expérimentales sur la sexualité des spores chez les Mousses dioïques* (1), présenté par nous en réponse à la sixième question (sciences naturelles) du concours pour 1905 de l'Académie royale de Belgique, M. Massart signalait le grand intérêt qu'il y aurait à faire des essais de propagation végétative du sporogone de ces Bryophytes et, surtout, *à fixer la sexualité des produits de cette régénération.*

Pour bien saisir l'importance qui s'attache à l'étude du développement aposporique des Mousses, il convient de résumer, en quelques mots, l'évolution d'un type dioïque, telle qu'elle résulte des conclusions du travail précité, conclusions qui ont été tout récemment étendues aux Hépatiques par Blakeslee (2).

La séparation des sexes sur des thalles différents, *diécie* des auteurs, *hétérothallie* de Blakeslee, qui carac-

---

(1) *Mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences). N. S., t. I, in-8°, 1906.

(2) Blakeslee, *Differentiation of sex in thallus gametophyte and sporophyte.* (Botanical Gazette, sept. 1906.) Dans ce travail, l'auteur rend compte non seulement du résultat de ses essais expérimentaux, mais encore de constatations inédites faites par Noll sur *Marchantia polymorpha.*

Digitized by Google

térise nombre de Bryophytes, prend son origine dans la sporogenèse.

La réduction chromatique dont Farmer (1) a montré l'existence, lors de la division des cellules mères des spores, est, à coup sûr, la cause déterminante de la disjonction sexuelle.

Le caractère unisexué de la spore se conserve rigoureusement à travers toute la phase haploïdique dans les tiges feuillées et dans les produits de l'extension végétative de ces dernières.

L'acte de la fécondation réunit à nouveau, dans l'œuf, les deux déterminants sexuels.

Normalement, cet œuf évolue en un sporogone qui se différencie en pédicelle et capsule dont toutes les cellules sont diploïdiques et, par conséquent, bisexuées. Ce n'est que dans les cellules mères que la réduction chromatique détermine une nouvelle ségrégation des sexes dans la génération fille de spores.

Qu'advient-il, en revanche, lorsqu'on cherche à provoquer l'évolution végétative du sporogone avant le synapsis réductionnel?

Tout ce que l'on sait jusqu'ici est que, chez un très petit nombre d'espèces de Mousses, on peut obtenir un protonéma aux dépens des cellules du pédicelle et de la paroi capsulaire.

Stahl (2), le premier, a, dès 1878, réussi à obtenir cette régénération chez *Ceratodon purpureus*.

---

(1) Farmer, *On the spore-formation and nuclear division in the Hepaticae.* (Annals of Botany, t. IX, p. 469.)

(2) Stahl, *Ueber künstlich hervorgerufene Protonemabildung an dem Sporogonium der Laubmoose.* (Bot. Zeit., 1876, p. 689.)

Digitized by Google

Pringsheim (1) a obtenu des résultats positifs avec *Hypnum cupressiforme*, *Amblystegium serpens* et *Bryum caespiticium*.

Correns (2), qui a fait de très nombreux essais, déclare n'avoir réussi qu'avec *Amblystegium serpens*, *Funaria hygrometrica*, *Hypnum cuspidatum* et *H. molluscum*.

Mais toutes ces observations se résument dans la constatation de la possibilité de la production d'un protonéma aposporique.

Nous ignorons encore quelle est la capacité d'évolution de ce protonéma, s'il est susceptible de produire des gonophytes. Dans l'affirmative, comment se comportent les déterminants sexuels chez ces derniers?

Dans le cas où il y a production d'organes sexuels, quelle est l'aptitude génératrice des gamètes, peuvent-ils s'unir pour constituer un œuf, point de départ d'une génération à 4^n chromosomes?

Nous nous sommes attachés à résoudre progressivement, par la méthode expérimentale, ces diverses questions qui offrent, en ce moment, pour le biologiste, un très réel intérêt.

II. — Technique générale des expériences.

Pour provoquer le développement aposporique du sporogone des Mousses, nous avons eu recours à la technique suivante.

---

(1) Pringsheim, *Ueber vegetative Sprossung der Moosfrüchte.* (Monatsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 10. Juli 1876.)

(2) Correns, *Untersuchungen über die Vermehrung der Laubmoose durch Brutorgane und Stecklinge*, 1899, p. 421.

Digitized by Google

Pédicelles.

La mise en régénération des pédicelles doit être entourée de grandes précautions destinées à écarter toute portion de la plante femelle mère susceptible de développement.

On supprime la base par une section effectuée à 1 ou 2 millimètres au-dessus de la vaginule. Le sommet est amputé en dessous de la coiffe s'il s'agit de sporogones très jeunes. S'ils sont plus âgés et que la capsule est différenciée, la section est faite à l'insertion de celle-ci; parfois cependant, on laisse adhérer au pédicelle la portion basilaire de l'urne jeune.

Capsule.

Les capsules sont utilisées avant la résolution, en tétrades, des cellules mères des spores et débitées en tranches transversales ou longitudinales.

Dans toutes ces manipulations, les plus grands soins étaient pris pour éviter tout apport de germes sur les fragments de sporogones que des lavages répétés à l'eau stérilisée avaient, au préalable, débarrassés de spores, vestiges de protonéma, de feuilles susceptibles de régénération, ainsi que de corps reproducteurs d'organismes étrangers.

Les fragments de pédicelles et de capsules ainsi préparés étaient placés dans des cristallisoirs de Petri stérilisés, renfermant une mince couche de solution nutri-

Digitized by Google

tive (1); les cultures étaient disposées à la lumière diffuse et à la température du laboratoire.

Après développement d'un protonéma aposporique, les fragments régénérés sont isolés dans des cristallisoirs de Petri, de 6 centimètres de diamètre sur 5 centimètres de haut, renfermant une couche d'environ 1 centimètre de terre appropriée à l'espèce mise en expérience.

Les gazonnements ainsi obtenus ont été ultérieurement divisés en portions qui ont servi à établir de nombreuses cultures, les unes en cristallisoirs avec terre ou gélose minérale, les autres en petits pots. Ces cultures étaient placées dans des conditions diverses de température, de lumière et d'humidité; leur multiplicité se justifie par les nombreuses causes d'insuccès : envahissement par les algues, les champignons inférieurs, les insectes, et par le désir de varier les conditions de milieu.

Grâce aux précautions prises, on a obtenu un bon nombre de cultures exemptes d'algues et de champignons, et souvent très luxuriantes.

L'hivernage s'est effectué, pour les cristallisoirs, dans une case vitrée exposée au nord-est devant une fenêtre du laboratoire; la température ne s'est pas abaissée en dessous de 10° C.

---

(1) Nous avons employé la solution suivante :

Eau distillée. . . .	1000	Sulfate de chaux	0.5
Nitrate d'ammoniaque.	1	Phosphate d'ammoniaque .	0.5
Sulfate de potasse . .	0.5	Sulfate de fer	0.01
Sulfate de magnésie .	0.5	Potasse à 10 °/₀ : jusqu'à neutralisation.	

Digitized by Google

Les pots ont été placés, en hiver, dans une couche établie dans une serre froide où la température a toujours été maintenue au-dessus de 0° C.

Les cultures ci-dessus ont, comme point de départ, l'ensemble des filaments émis par une portion d'un sporogone. Par contre, dans le but de déterminer individuellement le caractère sexuel de filaments de protonéma isolés, on a réussi à en séparer un certain nombre en procédant comme suit :

Quelques filaments détachés de la capsule ou du pédicelle régénérés sont dissociés sous le microscope simple. Par des dilutions fractionnées, dans l'eau stérilisée, on arrive à en isoler rigoureusement des fragments qui sont placés, séparément, en cristallisoirs.

Le protonéma obtenu sert alors à établir des cultures variées comme ci-dessus.

La technique que nous venons d'indiquer nous a permis d'obtenir, souvent, d'ailleurs, après de multiples essais infructueux, la régénération du sporogone chez les espèces suivantes :

Dicranoweisia cirrata Sch.
Barbula convoluta Hedw.
Barbula muralis Timm.
Funaria hygrometrica Hedw.
Pohlia nutans Lindb.
Bryum argenteum L.
Bryum caespiticium L.
Bryum capillare L.
Mnium hornum L.
Bartramia pomiformis Hedw,
Brachythecium rutabulum Sch.
Plagiothecium denticulatum Brid.

Digitized by Google

Amblystegium serpens Sch.

Amblystegium subtile Sch.

Dans cette première communication, nous rendons compte des résultats que nous avons obtenus avec le *Bryum caespiticium*, le *Mnium hornum* et le *Bryum argenteum*.

III. — Aposporie chez Bryum caespiticium.

Nous avons fixé tout spécialement notre attention sur cette espèce, à cause de la facilité relative avec laquelle elle régénère de sporogone, de sa bonne tenue en culture artificielle et de sa stricte diécie.

Elle se comporte, au point de vue de la permanence du sexe, dans la phase haploïdique, absolument comme les espèces dioïques étudiées dans notre mémoire précité.

A. — Sexualité des produits de la première génération aposporique.

Les régénérations de capsules et de pédicelles ont été très nombreuses. Nous ne décrirons ici que quelques-unes des séries les plus typiques de cultures.

Régénération n° 56.

Le 5 mars 1906, des capsules jeunes prélevées d'un gazonnement de *Bryum caespiticium* développé sur un mur, ont été coupées en deux et mises à régénérer.

Le 25, on constate que certaines cellules superficielles et d'autres du tissu assimilateur, après s'être divisées, ont proliféré un ou plusieurs filaments de protonéma.

Digitized by Google

Ce protonéma présente les caractères morphologiques du chloronéma de la génération haploïdique de l'espèce.

Le 14 mai, on isole, par la technique indiquée précédemment, trois fragments de protonéma d'une des portions de capsule régénérée qui sont cultivés séparément en solution minérale.

L'un d'eux meurt, les deux autres se développent vigoureusement et sont transportés sur terre, où ils produisent rapidement de nombreuses tiges feuillées. Les deux cultures obtenues sont, dans la suite, divisées à plusieurs reprises et constituent ainsi le point de départ de vingt cultures, en conditions variées, qui sont groupées en cinq séries.

Les séries 283, 363, 412 et 606 (16 cultures) ont comme origine un des filaments primitifs; la cinquième (4 cultures) dérive de l'autre.

Après l'hivernage effectué dans les conditions mentionnées précédemment, les cultures se remettent à végéter très activement, dès le début de février.

Le 18 février, on constate l'apparition d'anthéridies dans un cristallisoir de la série 283.

A partir de ce moment, de nombreux axes appartenant aux diverses cultures se couronnent par une fleur ne renfermant que des anthéridies.

L'examen microscopique des fleurs se poursuit en mars; cet examen est individuel afin d'éviter toute méprise, dans le cas d'observation d'organes mâles et d'organes femelles dans une même préparation.

Le 11 mars, en étudiant des fleurs de la culture n° 283, nous découvrons, dans deux d'entre elles, un *archégone* parfaitement constitué, entremêlé de nombreuses anthéridies.

Nous avions ainsi affaire à deux fleurs morphologique-

Digitized by Google

ment hermaphrodites ou synoïques (1), selon l'expression des bryologues.

Ces deux fleurs synoïques étaient accompagnées de nombreuses fleurs ne présentant encore que des anthéridies et qui, par conséquent, étaient, *en ce moment*, d'apparence strictement mâle.

Cette découverte ne resta pas isolée. Les jours suivants, des fleurs synoïques se montrent, toujours, il est vrai, en faible proportion, dans la plupart des cultures.

Pour l'ensemble des cultures dérivant de la régénération n° 56, le rapport entre les fleurs synoïques et les fleurs mâles a été, pour le mois de mars, de 1 : 11.

En avril, les numérations indiquent une proportion beaucoup plus forte de fleurs synoïques, soit 1 : 6,5. Un certain nombre de fleurs, précédemment mâles, se sont donc enrichies d'un archégone, rarement de deux ou plus.

En mai, la floraison est presque terminée, la plupart des anthéridies ont expulsé leur contenu, les archégones sont rouges dans leur partie interne.

Néanmoins, un dernier recensement accuse encore un léger accroissement du nombre des fleurs synoïques. Le rapport est en effet de 1 : 5,4. Toutefois, cet accroissement est imputable à quelques cultures en retard, dont la floraison est seulement dans son plein.

De plus, dans un numéro de la série 285, on constate l'existence de deux fleurs ne renfermant que des archégones et présentant, par conséquent, les caractères des fleurs femelles.

---

(1) Nous discuterons plus loin la question de l'appropriation de ces termes aux faits observés.

Digitized by Google

Le tableau suivant (p. 775) résume les observations effectuées, pendant le cours de la floraison, sur les vingt cultures de la régénération n° 56.

Régénération n° 57.

Le 5 mars 1906, des capsules jeunes découpées ont été mises à régénérer en solution minérale.

Le 25 avril, des fragments régénérés sont transportés sur terre en cristallisoirs.

A la suite de divisions, on obtient dix cultures réparties en trois séries numérotées 57, 173 et 385.

Au printemps 1907, on constate les floraisons suivantes :

Apparition des fleurs mâles	le 20 février.
Apparition des fleurs synoïques	le 8 mars.

Le tableau suivant (p. 776) résume les constatations effectuées pendant la floraison de ces dix cultures.

Régénération n° 58.

Le 5 mars 1906, on a placé sur agar minéral des demi-capsules très jeunes de *Bryum caespiticium*.

Le 25 mars, trois fragments régénérés sont placés sur sable arrosé de solution minérale. Deux mois après, les cultures sont divisées en huit numéros appartenant aux séries 146, 364 et 543.

A la fin de l'hiver 1907, le 21 février, des axes se montrent terminés par des anthéridies; le 20 mars, apparition des fleurs synoïques.

Le tableau ci-après (p. 777) indique la marche de la floraison dans ces cultures.

Digitized by Google

Régénération n° 56.

Floraisons observées.

SÉRIES.	Nombre de cultures.	Février.			Mars.			Avril.			Mai.		
		♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀
Nos 285	4	11	—	—	24	7	—	18	9	—	55	21	2
283	5	16	—	—	37	2	—	26	4	—	70	11	—
363	4	9	—	—	28	1	—	63	5	—	45	3	—
412	4	5	—	—	17	1	—	14	2	—	53	6	—
606	3	11	—	—	15	—	—	35	4	—	10	2	—
Totaux.		52	—	—	121	11	—	156	24	—	233	43	2

Digitized by Google

Régénération n° 57.

Floraisons observées.

Séries.	Nombre de cultures.	Février.			Mars.			Avril.			Mai.		
		♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀
Nos 57	2	5	—	—	31	2	—	27	2	—	17	4	—
173	3	4	—	—	41	1	—	24	2	—	52	5	—
385	5	7	—	—	38	—	—	51	7	—	62	3	—
Totaux.		16	—	—	110	3	—	102	11	—	131	12	—

Digitized by Google

Régénération n° 58.

Floraisons observées.

Séries.	Nombre de cultures.	Février.			Mars.			Avril.			Mai.		
		♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀
Nos 146	4	23	—	—	45	1	—	12	2	—	51	6	—
364	3	12	—	—	44	—	—	18	3	—	42	5	—
543	1	7	—	—	12	1	—	8	—	1	10	3	2
Totaux. . . .		42	—	—	101	2	—	38	5	1	103	14	2

Digitized by Google

Régénération n° 157.

Des fragments de capsules, mis en développement le 5 mars, ont été placés, le 30 du même mois, sur sable arrosé de solution minérale.

Le protonéma produit par l'un d'eux a été divisé; on a obtenu ainsi cinq cultures qui ont fleuri comme l'indique le tableau suivant (p. 779).

La date d'apparition des fleurs a été : pour les fleurs mâles, le 16 février; pour les synoïques, le 14 mars.

Régénération n° 159.

Le 31 mars 1906, de jeunes pédicelles, préparés comme il a été dit précédemment, sont mis à régénérer.

Trois d'entre eux donnent à leur sommet un protonéma, point de départ des séries 159, 327 et 426, comportant au total dix cultures.

Après hivernage, les cultures se remettent à végéter en février; le 21 de ce mois, on voit les premières anthéridies; c'est seulement le 24 avril que les fleurs synoïques sont observées.

Le tableau suivant (p. 780) résume les constatations effectuées.

Digitized by Google

Régénération n° 157.

Floraisons observées.

SÉRIE.	Nombre de cultures.	Février.			Mars.			Avril.			Mai.		
		♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀
N° 379	5	12	—	—	37	1	—	27	3	—	40	3	—

Digitized by Google

Régénération n° 159.

Floraisons observées.

SÉRIES.	Nombre de cultures.	Février.			Mars.			Avril.			Mai.		
		♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀
Nos 159	2	7	—	—	24	—	—	14	2	—	49	3	—
327	3	2	—	—	27	—	—	41	2	—	73	7	—
426	5	16	—	—	37	—	—	68	4	—	47	4	—
Totaux.		25	—	—	88	—	—	123	8	—	169	14	—

Digitized by Google

Le tableau suivant (p. 782) groupe les résultats des observations effectuées sur la floraison des cinquante-trois cultures dérivant des quatre régénérations de capsules et de la régénération de pédicelles, que nous avons décrites comme types du développement aposporique chez *Bryum caespiticium*.

Comme on peut le voir, par un fait de protérandrie, le rapport des fleurs synoïques aux fleurs mâles, qui n'est que de 1 : 25,8 au début de la floraison, s'élève à 1 : 8,7 pendant que cette dernière est dans son plein, pour n'augmenter que très peu et atteindre 1 : 7,8 à la fin de celle-ci.

Ce rapport est susceptible de très grandes variations, et les chiffres ci-dessus sont l'expression de la moyenne de cinquante-trois cultures.

En voici un exemple :

En mai, époque que nous considérons comme le déclin de la floraison dans les conditions de culture où nous avons opéré, un numéro de la série 379 nous a donné un rapport de 1 : 51.

En revanche, un numéro de la série 285, remarquable par ses manifestations de polarité femelle, nous a donné, lors d'un recensement, sur 21 fleurs : 17 synoïques, 2 mâles et 2 femelles.

Nous n'avons pas encore pu saisir, jusqu'ici, les causes qui produisent ces variations dans le déterminisme sexuel.

Toutefois, le fait que des cultures dérivant d'un même filament initial, isolé, montrent des proportionnalités différentes, tend à prouver que ce sont les facteurs externes qui agissent pour provoquer les manifestations du sexe.

Digitized by Google

NUMÉROS des RÉGÉNÉRATIONS.	Mars.			Avril.			Mai.		
	♂	☿	♀	♂	☿	♀	♂	☿	♀
56	121	11	—	156	24	—	233	43	2
57	110	3	—	102	11	—	131	12	—
58	101	2	—	38	5	1	103	14	2
157	37	1	—	27	3	—	40	3	—
159	88	—	—	123	8	—	169	14	—
	457	17	—	446	51	1	676	86	4

Digitized by Google

La prédominance générale, très accentuée, de l'élément mâle se manifeste encore par ce fait que, dans les fleurs synoïques, le nombre des archégones est, dans la grande majorité des cas (environ 90 %), réduit à un; rares sont les fleurs où il y en a deux; exceptionnelles, celles où l'on en compte trois ou quatre; alors que les anthéridies atteignent parfois le nombre de trente à quarante.

Quant à leurs caractères sexuels secondaires, les fleurs synoïques sont subdiscoïdes et rappellent les fleurs mâles de la plante normale; toutefois, elles sont souvent plus grandes, plus étalées.

Les fleurs mâles diploïdiques ne se distinguent en rien extérieurement des fleurs synoïques.

Quant aux quelques rares fleurs femelles observées, elles étaient moins nettement discoïdes et plus allongées.

En résumé :

Chez Bryum caespiticium, *les gonophytes de première génération aposporique présentent, en grande majorité, le caractère mâle; un certain nombre se terminent par des fleurs synoïques; une infime minorité manifeste exclusivement le caractère femelle.*

B. — Sexualité des produits de la deuxième génération aposporique.

Nous venons de montrer que les axes issus de la régénération du sporogone chez *Bryum caespiticium* se terminent par des fleurs, tantôt à anthéridies, tantôt à organes mâles et à organes femelles réunis, parfois, mais très exceptionnellement, à archégones seuls.

Les caractères sexuels révélés par ces axes se conservent-ils dans les produits de leur extension végétative?

Digitized by Google

Pour étudier cette transmissibilité de la polarité sexuelle, nous avons établi les recherches suivantes :

Dans le mois de juillet 1906, quelques cultures, particulièrement avancées, de régénérations de capsules, notamment dans la série 284, avaient montré de rares axes terminés par des organes sexuels.

Ces tiges, soigneusement recueillies et isolées, furent mises en régénération.

Voici le protocole de quelques-uns de ces essais :

Régénération n° 388.

Le 10 août 1906, les feuilles d'un axe portant des anthéridies ont été placées en cristallisoir, dans la solution minérale. Le 24 octobre, elles ont produit un vigoureux protonéma qui est transféré sur terre, en cristallisoir. La culture obtenue est hivernée et fleurit au printemps 1907.

Le 3 mars, on constate l'apparition d'anthéridies ; le 12 mars, plusieurs fleurs synoïques sont observées ; le 24 avril, fleurs mâles et fleurs synoïques se trouvent dans une proportion analogue à celle constatée dans les produits de première génération aposporique.

Régénération n° 385.

Le 10 août, un axe terminé par une fleur synoïque est mis à régénérer. Le protonéma fournit deux cultures, en pots, qui sont hivernées.

Au printemps, on observe les floraisons suivantes :

Le 3 mars : anthéridies ; le 19 avril : 8 fleurs mâles et 2 synoïques ; le 2 mai : 10 fleurs mâles et 2 synoïques.

Digitized by Google

Régénération n° 373.

Le 12 août, une tige terminée par une fleur ne contenant que des archégones, est coupée en trois tronçons qui sont mis à régénérer en solution minérale. Deux d'entre eux produisent un protonéma qui permet d'établir deux cultures.

Celles-ci donnent au printemps :

Le 14 avril : plusieurs fleurs à anthéridies.

Le 11 mai : sur 12 fleurs observées, 10 sont mâles et 2 synoïques.

De ces expériences et d'autres analogues, il découle ce fait très important que :

Les produits de la deuxième génération diploïdique sont bisexués quel que soit le sexe manifesté par les axes de première génération dont ils procèdent; ces derniers sont donc, dans tous les cas, potentiellement bisexués.

IV. — Aposporie chez Mnium hornum.

Nous avons obtenu un développement aposporique des jeunes pédicelles et de la paroi capsulaire de cette espèce dioïque.

Voici le compte rendu de l'une de ces expériences :

Le 13 février 1906, de jeunes capsules découpées en minces tranches transversales ont été mises à régénérer dans la solution minérale, en cristallisoir de Petri.

Le 30 mars, deux fragments ont donné un beau protonéma; ce dernier est transplanté sur terre en cristallisoir. Ultérieurement, le protonéma vigoureux est distribué, partie en cristallisoirs sur terre ordinaire, terre

Digitized by Google

arrosée de solution nutritive, partie en petits pots placés dans des conditions variées.

On a isolé également quelques filaments de protonéma qui servent à établir six cultures.

Les dix-huit cultures de *Mnium hornum* aposporique sont hivernées dans les conditions indiquées pour le *Bryum caespiticium*. Dès la fin de l'hiver, elles se remettent à végéter et, le 2 mars 1907, l'une d'elles montre des fleurs ne présentant que des anthéridies.

Un nouvel examen, effectué le 15 avril, donne plusieurs fleurs synoïques. Le nombre des archégones contenus dans ces dernières est d'ordinaire de un à deux; dans quelques cas cependant, les organes femelles sont en nombre prédominant.

Le 8 mai, on observe à nouveau des fleurs synoïques, toujours accompagnées de fleurs mâles.

Comme on le voit, on retrouve chez *Mnium hornum* la bisexualité des produits de l'aposporie observée chez le *Bryum caespiticium*.

V. — Aposporie chez Bryum argenteum.

Nous avons fait de nombreux essais de régénération du sporophyte de cette espèce dioïque.

Des coupes de jeunes capsules et des pédicelles non entièrement développés nous ont permis d'établir soixante-quatre cultures en conditions variées.

Nous rendons compte ici de l'une de ces séries.

Le 27 septembre 1906, des coupes de capsules ont été mises en régénération en solution minérale.

Le 15 octobre, le protonéma vigoureux produit est

Digitized by Google

transplanté sur terre, en cristallisoir, et ultérieurement réparti en plusieurs cultures.

Après hivernage, les protonémas se remettent à végéter et produisent des tiges feuillées.

Le 6 mai, des anthéridies sont observées au sommet de quelques gonophytes.

Le 22 mai, on constate l'existence de plusieurs fleurs synoïques accompagnées de fleurs mâles en prédominance.

Les produits du développement aposporique du sporophyte de *Bryum argenteum* ont donc les mêmes caractères sexuels que ceux des espèces précédemment étudiées.

VI. — Considérations générales et Conclusions.

Un fait important se dégage de l'ensemble des résultats expérimentaux dont il vient d'être rendu compte.

C'est la *bisexualité des gonophytes aposporiques* chez les Mousses dioïques. Cette donnée est en harmonie parfaite avec la théorie.

Dans la phase sexifère, les cellules d'une mousse dioïque ne présentent qu'une série de chromosomes, qu'un seul déterminant sexuel; aussi l'unisexualité est-elle absolue et la transmission de cette polarité, par voie d'extension végétative, d'une fidélité inébranlable.

Le sporophyte, au contraire, a, du fait de la fécondation, réuni dans ses cellules deux séries de chromosomes et, parmi ces derniers, les deux déterminants sexuels.

Si l'on élude la sporogenèse en provoquant la régé-

Digitized by Google

nération de la capsule ou celle du pédicelle, les gonophytes que l'on obtient témoignent, par leur bisexualité, de la présence de ces déterminants mâles et femelles.

On pourrait nous objecter que l'hermaphroditisme n'est pas général, qu'il y a, dans le produit de la régénération d'un même sporophyte, en prépondérance même, des gonophytes à fleurs mâles qui font songer à un retour à la forme dioïque.

Mais, comme nous l'avons vu, cette unisexualité n'est qu'apparente : elle cache un hermaphroditisme potentiel, et alors la grande prédominance des fleurs mâles n'apparaît plus que comme une manifestation de la tendance qui pousse un grand nombre de formes vivantes à la multiplication de l'élément mâle.

La bipolarité sexuelle, qu'elle se manifeste ou non, imprègne donc toutes les cellules de la mousse aposporique.

Ainsi se trouve créée une forme nouvelle, d'une sexualité absolument différente de celle de l'espèce type, forme parfaitement stable et susceptible de se maintenir et de se propager, par voie asexuelle, comme le font, par exemple, certaines pleurocarpes qui restent habituellement stériles sous notre climat.

Cette permanence de la bisexualité semble démontrer que c'est bien la réduction chromatique qui détermine la disjonction sexuelle et le retour à la diécie : aussi longtemps qu'il n'y a pas sporogenèse, les polarités sexuelles restent intimement associées.

La fécondation qui pourrait amener cette sporogenèse est-elle réalisable entre les cellules sexuelles produites par les gonophytes aposporiques?

Peut-il, contre toute attente, naître ainsi un sporo-

Digitized by Google

gone à 4ⁿ chromosomes, et quel est éventuellement le sexe de ses spores?

Telle est la question qui, en ce moment, fixe toute notre attention et à la solution de laquelle nous espérons pouvoir apporter prochainement une contribution.

Conclusions.

Chez les Mousses dioïques étudiées et spécialement chez *Bryum caespiticium* :

1° Le protonéma aposporique résultant de la régénération du sporophyte est morphologiquement identique au protonéma haploïdique; placé dans des conditions favorables, il est apte à produire des gonophytes;

2° De même que le sporogone dont ils émanent, ces gonophytes sont bisexués;

3° Cette double polarité sexuelle se traduit par la production de fleurs synoïques. Toutefois, celles-ci sont toujours accompagnées, en proportion prédominante, de fleurs qui, vraisemblablement par un effet de « latence », ne manifestent que la polarité mâle, très rarement, de fleurs à caractère femelle;

4° Les gonophytes qui portent ces fleurs mâles ou ces fleurs femelles sont néanmoins, aussi, virtuellement bisexués : cette bisexualité se révèle immédiatement dans les produits de régénération où la synécie réapparaît;

5° Le protonéma de régénération du sporogone donne, par conséquent, naissance, chez des espèces cependant strictement dioïques, à une forme nouvelle, hermaphrodite ou, plus exactement, *androgynosynoïque*, capable de se reproduire indéfiniment comme telle par voie asexuelle.

—

Digitized by Google

Le glucoside cyanogénétique du lin ; par le Prof^r Wyndham R. Dunstan et le Dr Thos. A. Henry.

Dans une communication publiée dans les *Proceedings of the Royal Society of London* (1903, vol. 72, p. 283), nous avons démontré que les fèves du *Phaseolus lunatus*, obtenu de l'île Maurice, contiennent un glucoside cyanogénétique, auquel nous avons donné le nom de phaséolunatine, et qui possède les propriétés d'un éther dextrose de l'acétone-cyanohydrin. Ensuite, en collaboration avec Dr. S. J. M. Auld (1), nous avons constaté que la linamarine isolée du lin pour la première fois par MM. Jorissen et Hairs (2), et en partie décrite par eux, était identique avec la phaséolunatine; mais la constitution et les propriétés de ce glucoside ayant été données dans tous les détails sous ce dernier nom, nous avons proposé (3) de remplacer le nom de linamarine par celui de phaséolunatine. M. Jorissen s'élève contre cette proposition dans une note qui vient d'être publiée dans ce *Bulletin* (1907, p. 12), et en même temps nous paraît vouloir dire qu'il nous était possible, dans notre premier travail sur la phaséolunatine, d'inférer de ses données et de celles de Hairs à l'égard de la linamarine, que cette dernière était probablement identique avec la phaséolunatine.

---

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 1906, sér. B, vol. 78, p. 145.
(2) *Bull. de l'Acad roy. de Belgique*, 1891, 3e sér., t. XXI, p. 5.
(3) *Loc. cit.*

Digitized by Google

Nous croyons que la description des faits que nous donnons ici montrera d'une manière concluante qu'au moment où nous avons isolé et déterminé la constitution de la phaséolunatine, son identité avec la linamarine ne pouvait pas être affirmée.

La linamarine avait été obtenue par MM. Jorissen et Hairs comme substance bien cristallisée qui fond à 134° et dont l'analyse élémentaire donne les résultats C 47.88, H 6.66, N 5.55 et O 39.86 pour cent. Par le dédoublement en faisant bouillir des acides minéraux, on a constaté qu'elle produit de l'acide hydrocyanique, un sucre qui réduit la liqueur de Fehling et un produit volatil qui donnait une réaction iodoforme et qui possédait certaines propriétés des kétones. Nulle formule n'a été assignée à ce glucoside, et ni le sucre ni le produit volatil indifférent obtenu par le dédoublement ne fut identifié. La description du glucoside n'était donc pas complète.

L'étude de la linamarine fut continuée par Jouck (1), qui a obtenu, par l'analyse élémentaire du glucoside, des résultats qui diffèrent essentiellement de ceux constatés par MM. Jorissen et Hairs, et qui lui a assigné la formule $C_{30}H_{50}N_3O_{17}$, ou $C_{30}H_{50}N_3O_{16}$. Ce même auteur affirme que le produit volatil indifférent du dédoublement est l'acétone, mais nuls dérivatifs n'ont été préparés, et l'affirmation fut fondée seulement sur la recherche au moyen de l'iodoforme et sur la réaction de la couleur de Nobel. On n'a pas essayé d'identifier le sucre produit par le dédoublement. Il n'y avait donc pas moyen facile

(1) *Beiträge zur Kenntniss der Blausäure abspaltenden Glycoside.* Strassburg, 1902.

Digitized by Google

d'établir une connexion entre la formule attribuée à la linamarine par Jouck et cette structure simple que nous avons assignée ensuite à la phaséolunatine. On voit donc que quand nous avons publié notre communication sur la phaséolunatine en 1903, la chimie de la linamarine était dans un état tellement incomplet qu'il était même impossible de dire quelle était sa composition; par conséquent, il était impossible de faire aucune affirmation à l'égard de son rapport avec la phaséolunatine.

Touchant l'assertion faite actuellement par M. Jorissen (1) que la possible identité de la phaséolunatine avec la linamarine nous aurait dû être évidente en 1903, il est à remarquer qu'il n'a rien dit à ce propos en 1903, mais il a attendu jusqu'à 1907, quand nous avions examiné de nouveau la linamarine, et l'avons démontrée comme identique avec la phaséolunatine.

La question de la nomenclature du glucoside est d'une importance tout à fait secondaire, mais il nous semble que puisqu'il a été décrit dans tous ses détails, et puisque sa composition a été déterminée sous le nom de phaséolunatine, on devrait garder ce dernier nom. La crainte de M. Jorissen que, si le nom de linamarine était remplacé par celui de phaséolunatine, sa part et celle de M. Hairs dans l'isolation de ce glucoside du lin, et son examen préliminaire, ne puissent être oubliées, nous paraît mal fondée, puisque dans notre mémoire sur *The occurrence of phaseolunatin in Flax,* nous avons donné une description complète des résultats publiés par lui en collaboration avec M. Hairs.

---

(1) *Loc. cit.*

Digitized by Google

A la fin de sa note, M. Jorissen fait allusion aux résultats obtenus par M. Kohn-Abrest (1) dans l'investigation des fèves du *Phaseolus lunatus* de Java, qui indiquent qu'il peut y avoir plus d'un glucoside cyanogénétique dans ces fèves, mais il semble ignorer notre critique de ce travail (2), et qu'en répétant les expériences de cet auteur nous n'avons pu obtenir qu'un glucoside cyanogénétique des fèves de Java, et par conséquent nous n'avons pu confirmer sur ce point les affirmations de M. Kohn-Abrest.

Imperial Institute, London S. W.

La linamarine, glucoside générateur d'acide cyanhydrique. Réponse à la note de MM. Dunstan et Henry, par A. Jorissen.

Rappelons tout d'abord qu'en 1903, MM. Dunstan et Henry ont retiré des graines de *Phaseolus lunatus* un glucoside générateur d'acide cyanhydrique auquel ils ont donné le nom de *phaséolunatine*. Dans la note où les chimistes anglais décrivent la préparation et les propriétés de ce composé (3), ils s'abstiennent de faire la moindre allusion aux recherches qu'en 1891 M. Hairs et moi nous avons effectuées sur un glucoside de même

(1) *Comptes rendus*, 1906, t. CXLII, p. 586; t. CXLIII, p. 182.
(2) *Ann. chim. phys.*, 1907, t. X, p. 118.
(3) *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. LXXII, 1904, p. 285.

Digitized by Google

nature et retiré par nous des plantules de *Linum usitatissimum* (1), ce qui ne les empêche pas, en 1906, de publier avec la collaboration de M. Auld et sous le titre suggestif de : *The occurrence of phaseolunatin in common Flax* (2), un mémoire dans lequel, reproduisant et confirmant nos observations sur le glucoside du lin, ils proposent de substituer la dénomination de *phaséolunatine* à celle de *linamarine* que nous avions proposée quinze ans auparavant, pour désigner ce nouveau composé.

A la séance de janvier 1907 de la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique (3), nous avons cru devoir revendiquer la priorité de la découverte du glucoside et réclamer le maintien de la dénomination de *linamarine* dans les termes suivants :

« Longtemps avant les recherches de MM. Dunstan et Henry, nous avons isolé le glucoside cyanogénétique du lin à un état de pureté ne le cédant en rien, semble-t-il, à celui du produit étudié en 1903 par les chimistes anglais sous le nom de *phaséolunatine*. Il y a seize ans, nous avons décrit les principales propriétés de ce glucoside azoté, le distinguant nettement de l'amygdaline, seul composé cristallin de cette classe connu à cette époque, et nous lui avons donné le nom de *linamarine*, que nous prétendons lui conserver. »

Pour ma part, je tiens d'autant plus à ce que cette

---

(1) *La linamarine, nouveau glucoside fournissant de l'acide cyanhydrique, etc.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 3e sér., t. XXI, n° 5, p. 529.)

(2) *Proceedings of the Royal Society*, sér. B, vol. 78, 1906, p. 145.

(3) *La linamarine, glucoside cyanogénétique du lin.* Réclamation de priorité, par A. JORISSEN. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1907, p. 12.)

Digitized by Google

dénomination soit maintenue, qu'il y a plus de vingt ans, la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique a accueilli favorablement une série de notes que j'ai présentées sur la diffusion de l'acide cyanhydrique dans le règne végétal (1), et que les premiers, M. Hairs et moi, nous avons retiré d'un végétal et à l'état cristallin, un glucoside générateur d'acide cyanhydrique absolument distinct de l'amygdaline.

Dans une note communiquée à la Classe lors de la dernière séance et intitulée : *Le glucoside cyanogénétique du lin,* MM. Dunstan et Henry répondent à notre réclamation. Après avoir développé une série de considérations qui seront discutées plus loin, les chimistes anglais concluent comme suit :

« La question de la nomenclature du glucoside est d'une importance tout à fait secondaire, mais il nous semble que lorsqu'il a été décrit dans tous ses détails, et puisque sa composition a été déterminée sous le nom de phaséolunatine, on devrait garder ce dernier nom. La crainte de M. Jorissen que si le nom de *linamarine* était remplacé par celui de *phaséolunatine*, sa part et celle de M. Hairs dans l'isolation de ce glucoside du lin, et son examen préliminaire, ne puissent être oubliées, nous paraît mal fondée, puisque dans notre mémoire sur *The occurrence of phaseolunatin in Flax,* nous avons donné une descrip-

(1) Un spécialiste distingué, M. le Dr Greshoff, directeur du Musée colonial de Harlem, veut bien reconnaître la part que j'ai prise à l'étude de la cyanogenèse et a fait imprimer ce qui suit : « M. le pro- » fesseur A. Jorissen, de Liége, le chimiste belge à qui nous devons » les premières données sur la distribution de l'acide prussique » en dehors des Rosacées... » (*Bulletin des sciences pharmacologiques.* Paris, 1906, p. 592.)

Digitized by Google

tion complète des résultats publiés par lui en collaboration avec M. Hairs (1). »

MM. Dunstan et Henry écrivent donc que la question de nomenclature n'a qu'une importance tout à fait secondaire. Nous doutons que beaucoup de chimistes soient de cet avis, et, pour ce qui nous concerne, en raison des considérations que nous avons développées plus haut, nous ne pouvons partager cette appréciation.

MM. Dunstan et Henry ne doivent pas ignorer que d'après une tradition parfaitement justifiée, la dénomination sous laquelle on désigne un composé nouveau est celle qui a été donnée à ce composé par le chimiste qui, le premier, a isolé le produit en question.

Or, ils ne peuvent le contester, quinze ans avant eux, nous avons décrit la préparation du glucoside du lin, nous en avons isolé une notable quantité à l'état de cristaux parfaitement blancs dont nous avons indiqué la composition élémentaire et le point de fusion notamment; nous avons établi que ce composé était un glucoside azoté générateur d'acide cyanhydrique et bien distinct de l'amygdaline, seul composé cristallin de cette classe connu à cette époque; enfin, nous avons intitulé la note que nous avons publiée à la suite de nos recherches: « La linamarine, *nouveau* glucoside produisant de l'acide cyanhydrique, etc. »

Certes, nous n'avons pas la prétention d'avoir, à cette époque, fait l'étude complète de ce glucoside, mais les chimistes anglais, qui n'ont eu à leur disposition que quelques décigrammes de cette substance, auraient-ils pu,

---

(1) Prof^r WYNDHAM R. DUNSTAN and Dr THOS. A. HENRY, *Le glucoside cyanogénétique du lin.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1907, p. 790.)

Digitized by Google

sans tirer parti de nos indications, se prononcer sur la nature du glucoside du lin?

Faut-il rappeler à MM. Dunstan et Henry que, lorsque Robiquet et Boutron-Charlard annoncèrent la découverte du glucoside auquel ils donnèrent le nom d'amygdaline, ils n'en firent pas l'étude complète et qu'après eux plusieurs chimistes, et non des moindres, reprirent l'étude de cette substance dont, semble-t-il, certaines propriétés sont encore discutées?

Jusqu'à présent, cependant, il n'a pas été question, que nous sachions, de dénommer ce glucoside d'une autre façon.

MM. Dunstan et Henry allèguent que, s'ils n'ont fait aucune allusion à nos recherches sur la linamarine, lorsqu'ils ont étudié le glucoside de *Phaseolus lunatus*, c'est que les caractères de la linamarine avaient été décrits par nous d'une manière insuffisante et qu'ils ne pouvaient soupçonner l'identité de ces composés.

Il est étonnant que tel n'ait plus été leur avis quand ils ont étudié, en le dénommant phaséolunatine, le glucoside que nous avions décrit sous le nom de linamarine.

On se rappellera, en effet, qu'après avoir préparé une minime quantité du glucoside du lin, en appliquant la méthode que nous avons indiquée dans notre mémoire de 1891, qu'après avoir confirmé nos observations sur ce produit en ajoutant, à titre de données nouvelles, la détermination du pouvoir rotatoire spécifique et une réaction effectuée au moyen, non pas du glucoside à l'état de pureté, mais des eaux mères, MM. Dunstan et Henry, faisant état des chiffres que nous avons publiés relativement à la composition chimique du glucoside, communiquent les résultats de leurs recherches dans une note

Digitized by Google

dont le titre est de nature à laisser supposer que la découverte du glucoside du lin est postérieure à celle de la phaséolunatine.

D'après cet exposé, nous laisserons au lecteur le soin d'apprécier « la part », comme l'écrivent MM. Dunstan et Henry, qui revient à chacun de nous dans la découverte et l'étude du glucoside en question.

Les chimistes anglais prétendent encore qu'ils ont étudié le principe cyanogénétique de *Phaseolus lunatus* dans tous ses détails... qu'ils ont réfuté les critiques formulées au sujet de leurs conclusions par M. Kohn-Abrest et auxquelles nous avons fait allusion dans notre dernière note (1).

Nous répondrons que cette discussion n'a que des rapports assez éloignés avec notre revendication au sujet du glucoside du lin, car, en admettant même qu'il n'y ait plus rien à ajouter à l'étude de la phaséolunatine, on ne peut contester que longtemps avant les travaux de MM. Dunstan et Henry sur ce produit, nous avons isolé le glucoside cyanogénétique du lin, dont les chimistes anglais ont signalé les affinités avec la phaséolunatine surtout en tirant parti de nos observations ou en confirmant celles-ci.

Nous maintenons donc absolument notre réclamation de priorité au sujet de la dénomination de linamarine que nous avons donnée au glucoside en question.

Institut de pharmacie de l'Université de Liége.
Janvier 1907.

---

(1) Notre note a été rédigée en décembre 1906, et d'après MM. Dunstan et Henry la réfutation en question a été publiée dans les *Annales de chimie et de physique*, 1907, t. X, p. 118. Nous n'avons pu en prendre connaissance qu'après la rédaction de notre travail.

Digitized by Google

« Je n'ai pas cru devoir faire de rapport sur la note de MM. Dunstan et Henry. C'est une réponse à une note de M. Jorissen, elle doit être insérée dans le *Bulletin*. M. Jorissen a bien voulu me communiquer les considérations dont il fait suivre cette note, et je déclare m'y rallier entièrement. Ou bien la phaséolunatine est identique avec la linamarine, découverte quinze ans avant elle, et dans ce cas son nom doit disparaître, ou bien elle est isomère, et, dans ce cas encore, le nom de linamarine ne peut être supprimé. Cette manière de faire est de tradition dans la science. Pour citer un exemple entre beaucoup d'autres, lorsque Runge a découvert la caféine en 1820, il n'a pas même donné la composition de cet alcaloïde; celle-ci n'a été déterminée que douze ans plus tard par Liebig et Pfaff; cependant, les noms de *théine*, de *guaranine*, etc., donnés ultérieurement aux alcaloïdes du thé et de la pâte de Guarana, ont été abandonnés aussitôt qu'il a été démontré que ces alcaloïdes étaient identiques avec la caféine. MM. Dunstan et Henry considèrent la question de nomenclature comme peu importante, ce qui fait supposer qu'ils abandonneront volontiers le nom de phaséolunatine, s'il est suffisamment démontré que ce glucoside est identique avec la linamarine. Il est à remarquer toutefois que, dans le cas présent, la question de nomenclature se complique d'une question de priorité qui a sa valeur. MM. Jorissen et Hairs ont les premiers découvert un glucoside cyanogéné en dehors de la famille des Rosacées; ils en ont fait l'analyse élémentaire très exacte et ont fait connaître qu'une acétone, probablement la méthylacétone, se trouvait parmi les produits de dédoublement. M. Jorissen s'est toujours beaucoup occupé de la cyanogenèse dans le règne végétal : or la cyanogenèse prend

Digitized by Google

de plus en plus d'importance dans la science, et il est naturel que l'un de ses protagonistes désire conserver la propriété de ses découvertes sur ce sujet. »

ALFRED GILKINET.

Action de corps solubles sur des corps insolubles; par MM. Oechsner de Coninck et Arzalier (1).

Nous avons continué nos recherches, en étudiant l'action de la litharge sur le bromure et l'iodure d'ammonium. Suivant la méthode de M. Spring, ces corps pulvérisés ont été broyés ensemble, ou soumis à de fortes compressions; il s'est produit du bromure et de l'iodure de plomb que nous avons caractérisés.

Dans des conditions semblables, l'oxyde de cuivre, CuO, a réagi avec le sel ammoniac. Mais nous n'avons pas pu isoler le bromure cuivrique; en effet, il s'est formé un oxybromure de cuivre ammoniacal, soluble en bleu foncé dans l'eau chargée d'ammoniaque. Peu stable à l'air, cet oxybromure perd peu à peu son ammoniaque et se transforme alors en un oxybromure vert, hydraté, et qui était mélangé d'une très petite quantité de bromure dans nos expériences.

On peut donc admettre que, en première phase du moins, l'oxyde de cuivre réagit, sous pression, avec le sel ammoniac pour former du bromure cuivrique. Nous avons fait réagir, d'après la même méthode, l'oxyde vert de nickel avec le sel ammoniac, mais l'expérience a été négative. Nous nous proposons de reprendre cette expérience, en modifiant les conditions de la réaction.

Montpellier, le 25 juin 1907.

---

(1) Institut de chimie, Montpellier.

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Fredericq (*Léon*). La théorie neurogène et la théorie myogène de la pulsation cardiaque. Paris, 1907; extr. in-4° (12 p.).

Lameere (*Aug.*). De voorouders van den mensch. Redevoering voor het volk bewerkt, door J. Varendonck. Gand, 1907; in-12 (64 p.).

Ertborn (*Baron O. van*). A propos des communications de M. Rutot à la séance d'avril 1907, de la Société belge de géologie. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (3 p.).

Cholon (*Jean*). La Terre astre du ciel. Gand, 1907; in-8° (108 p.).

Schmitz (*G.*). Formation sur place de la houille. Louvain, 1906; in-8° (35 p. et 9 pl.).

Potonié (*H.*). Die Entstehung der Steinkohle und verwandter Bildungen einschliesslich des Petroleums. — Formation de la houille et des minéraux analogues, y compris le pétrole. Berlin, 1905; in-8° (3 p.).

Legros (*Robert*). Sur quelques cas d'asyntaxie blastoporale chez l'Amphioxus. Naples, 1907; extr. in-8° (94 p. et figures).

Stuyvaert (*M.*). Congruences de triangles, cubiques gauches et autres variétés annulant des matrices. Berlin, 1907; extr. in-4° (23 p.).

Arctowski (*Henryk*). Programme scientifique de la seconde Expédition antarctique belge. Bruxelles, 1907; in-8° (16 p.).

— Plan de voyage de la seconde Expédition antarctique belge. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (15 p.).

Solution d'un grave problème d'hygiène publique : Épuration des eaux résiduaires par le système « physico-chimique Vial », etc. Assainissement des cours d'eau. Bruxelles, 1907; in-4° (48 p., fig.).

Digitized by Google

Daman (*J.-P.*). Exposé motivant la création d'un institut chirurgical spécial destiné au traitement des accidentés du travail. Anvers, 1907; in-8° (11 p.).

Association internationale de sismologie. Quelques constantes sismiques trouvées par les macrosismes (Emilio Oddone). 1907; in-8° (27 p.).

— Erdbeben vom 2. Januar 1906 : Strassburg 4 h. 28m 10sec M. Gr. Z. Epizentrum N. E. von Agram. Strasbourg, 1906; 2 planches in-plano, avec notes explicatives (4 p. in-8°).

Institut colonial international. Les différents systèmes d'irrigation, tome II. 1907.

—

ALLEMAGNE ET AUTRICHE.

Höegh (*Karl von*). Ueber Materie, Masse, Trägheit, Gravitation und über die Möglichkeit einer mechanischen Erklärung der Naturvorgänge. Leipzig, 1907; in-8° (18 p.).

BERLIN. *Kön. geodätisches Institut*. Veröffentlichung : Beobachtungen an Horizontalpendeln über die Deformation des Erdkörpers unter den Einfluss von Sonne und Mond (Hecker). 1907.

— *Deutsche chemische Gesellschaft*. Generalregister über die Jahrgänge 1902-1906 des *Chemischen Centralblatts* (Albert Hesse und Ignaz Block). 1907; in-8° (IV-1663 p.).

— *Physikalische-technische Reichsanstalt*. Die Tätigkeit im 1906.

— *Königl. astronomisches Institut*. Berliner Jahrbuch für 1909.

ERLANGEN. *Physikalisch-medizinische Sozietät*. Sitzungsberichte, 38. Band, 1906.

VIENNE. *Internationale Erdmessung*. Astronomische Arbeiten des K. K. Gradmessungs-Bureau, XIV. Band. 1907; in-4°.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 6 juillet 1907.*

Correspondance.

Célébration du quatre-vingt-dixième anniversaire de Sir John Dalton Hooker. (Adresse de félicitations.) — Remerciements de M. de Lapparent pour les félicitations qui lui ont été adressées au sujet de sa nomination de secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris. — Remerciements pour les élections. — Pli cacheté déposé par M. Mathieu Charles, à Watermael. — Ouvrages offerts. 724

Bibliographie.

Les prix Nobel en 1904; note par le chevalier Edmond Marchal 726

Prix Charles Lemaire.

Ouvrages reçus pour la VIIIe période du concours. — Membres du jury 728

Rapports.

Rapport de MM. Gilkinet, Gravis et Massart : (Aposporie et sexualité chez les Mousses; par Él. et Ém. Marchal) . . 728, 730
Rapport de M. Jorissen : (Le glucoside cyanogénétique du lin ; par le Profr Wyndham R. Dunstan et le Dr Thos. Henry) . . 730
Rapport de M. Spring : (Action de corps solubles sur des corps insolubles; par Oechsner de Coninck et Arzalier) 731

Communications et lectures.

A propos de l'état civil de Jean-Baptiste Van Helmont et de ses bustes académiques (1 planche); par le chevalier Edm. Marchal. 732
Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques; par Louis Henry 742
Aposporie et sexualité chez les Mousses; par Él. et Ém. Marchal. 765
Le glucoside cyanogénétique du lin; par le Profr Wyndham R. Dunstan et le Dr Thos. A. Henry 790
La linamarine, glucoside générateur d'acide cyanhydrique. Réponse à la note de MM. Dunstan et Henry; par A. Jorissen. 793
Considérations au sujet des notes précédentes; par A. Gilkinet . 799
Action de corps solubles sur des corps insolubles; par Oechsner de Coninck et Arzalier 800

Liste des ouvrages présentés 801

Digitized by Google

S-Es-V
Dec. 11. 1907.
161

ACADEMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 8

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112

1907

Digitized by Google

Digitized by Google

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — Nos 9-10

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 12 octobre 1907.

M. C. Le Paige, directeur.
M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J.-B. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, Paul Pelseneer, A. Gravis, G. Cesàro, *membres;* F. Swarts, Th. Durand, A. Rutot, V. Willem et Alex. de Hemptinne, *correspondants.*

MM. Fraipont, vice-directeur, Francotte et Lameere écrivent pour motiver leur absence.

Digitized by Google

CORRESPONDANCE.

La Société des sciences naturelles de Brunswick annonce la mort de son président, le conseiller d'État, docteur en médecine, Rudolf Blasius.

— M. le Ministre de l'Industrie et du Travail envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire :

1° De chacune des feuilles énumérées ci-après de la Carte géologique de la Belgique au 40,000e : Kermpt-Hasselt, Genck-Sutendael, Alken-Cortessem, Bilsen-Veldwezelt, Neerharen, Blicquy-Ath, Lens-Soignies, Louveigné-Spa, Fontaine-l'Évêque-Charleroi, Natoye-Ciney;

2° De l'ouvrage : *Monographies industrielles. Groupe IV: Fabrication et travail du verre.*

— M. le Ministre des Sciences et des Arts fait parvenir le tome XXIII des *Archives de biologie*, publiées par MM. Éd. Van Beneden et Ch. Van Bambeke.

— M. le Ministre de l'Agriculture offre :

1° *Liste des plantes cultivées dans les serres chaudes et coloniales du Jardin botanique de l'État, à Bruxelles;* par Louis Gentil;

2° *Rapports des Commissions médicales provinciales, 1906*, 1er fascicule.

— Remerciements.

— M. G. Lecointe, délégué de la Belgique près la Commission permanente de l'Association internationale de sismologie, adresse les comptes rendus des séances

Digitized by Google

de la première réunion de cette Commission, tenue à Rome en 1906. — Remerciements.

— La Classe accepte le dépôt aux archives de deux billets cachetés :

Le premier portant la date du 8 octobre et envoyé par M. Ed. Schmidt, de Sauheyd, près de Liége;

Le second, envoyé le 4 octobre, relatif à un procédé électro-chimique nouveau susceptible d'application industrielle, par M. Oct. Dony-Hénault, 14, rue Anneessens, à Bruxelles.

— Travail renvoyé à l'examen :

Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés, deuxième communication; par Fréd. Swarts, correspondant de la Classe. — Commissaires : MM. Spring et L. Henry.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Annuaire météorologique de l'Observatoire de Belgique* pour 1907, publié par les soins de M. Albert Lancaster;

2° *Manuel de la faune de Belgique*, tome III (*Insectes supérieurs*), complément. Ouvrage qui a obtenu le prix de Selys Longchamps en 1906; par Aug. Lameere;

3° *Contributions à la faune du Congo*, tome Ier : *Okapia;* par Julien Fraipont;

4° *L'influence des conditions d'existence sur le nombre des fleurons marginaux chez* Chrysanthemum carinatum *et les échelons de la variabilité;* par Julius Mac Leod;

5° *Répertoire des travaux publiés sur la falsification des denrées alimentaires, 1906;* par A.-J.-J. Vandevelde.

— Remerciements.

Digitized by Google

— La Classe décide le dépôt aux archives, sur la proposition de M. Le Paige, d'une lettre de M. Ch.-Louis Slock, de Gheel, relative au *Mouvement des astres*.

RAPPORTS.

Un nuovo elminto della Gallinula chlorops, *anatomia e biologia;* par le Prof^r P. Mola, de l'Université de Sassari (Sardaigne).

Rapport de M. Éd. Van Beneden, premier commissaire.

« Le Dr Pasquale Mola, auteur de plusieurs bons travaux d'helminthologie, présente à la Classe un travail relatif à un Cestode trouvé par lui dans une poule d'eau, capturée dans la campagne sarde.

L'auteur ne croit pouvoir identifier cet helminthe, ni avec le *T. lateralis* trouvé dans une espèce indéterminée du genre *Gallinula*, par Paula Schrank, en 1803, et décrite dans la *Fauna boica*, ni avec *T. Gallinulæ*, dénommé et sommairement décrit par mon père, dans son grand mémoire sur *Les Vers intestinaux*. M. Mola le considère comme une espèce nouvelle, qu'il dédie à notre savant Secrétaire perpétuel, sous le nom de *Tænia Marchali*.

L'auteur a fait de cette jolie forme de tœniadé une étude anatomique sinon complète, du moins approfondie. Il décrit successivement la forme extérieure, les appareils sexuels mâle et femelle, les appareils nerveux et excréteur, enfin la structure de la paroi du corps. Il a eu

Digitized by Google

recours, à cet effet, aux méthodes perfectionnées de la technique moderne.

L'examen d'embryons hexacanthes de Tœnia, retirés du tube intestinal d'un *Cyclostoma elegans*, trouvé dans l'estomac de la poule d'eau, conduit l'auteur à penser que ce mollusque pourrait bien être l'hôte intermédiaire dans lequel se développe le cysticercoïde destiné à devenir le *Tœnia Marchali*.

Cette note est une contribution intéressante à l'histoire des Cestodes. Je propose à la Classe d'ordonner qu'elle soit insérée dans le *Bulletin* de la séance, avec la planche qui accompagne le texte. »

M. Ch. Van Bambeke se rallie à cette proposition, laquelle est adoptée par la Classe.

—

Note sur une transformation géométrique; par Lucien Godeaux.

Rapport de M. Neuberg.

« Ce travail rappelle des transformations qui ont été étudiées par MM. Saltel, Le Paige, Fr. Deruyts et Schoute.

L'auteur considère le faisceau φ_3 des cubiques planes passant par huit points donnés A_1, A_2,... A_8 et le faisceau φ_2 des coniques passant par les points A_1, A_2, A_3, A_4. Une cubique de φ_3 et une conique quelconque de φ_2 se coupent encore en deux points P, P'. M. Godeaux étudie la transformation involutive (P, P'). Si A_9 est le neuvième point fixe du faisceau φ_3, une droite se trans-

Digitized by Google

forme en une courbe d'ordre 11, ayant pour points doubles A_5, A_6, A_7, A_8, A_9 et pour points quintuples A_1, A_2, A_3, A_4. Lorsqu'une cubique et une conique se touchent, le point de contact est un *point double* de la transformation; le lieu de ces points est une courbe de 5e ordre qui passe par A_5, A_6, A_7, A_8, A_9 et qui a pour points doubles singuliers les points A_1, A_2, A_3, A_4, en ce sens qu'il y a une infinité de couples de courbes des deux faisceaux φ_3 et φ_2 qui s'y touchent.

Cette note me paraît présenter un intérêt suffisant pour que j'en propose la publication dans les *Bulletins* de la séance. » — Adopté.

—

Sur la conductibilité des mélanges gazeux au moment de leur explosion; par R. De Muynck.

Rapport de M. Van der Mensbrugghe, premier commissaire.

« On a déjà prouvé qu'un mélange détonant d'hydrogène et d'oxygène présente, au moment de l'explosion, une conductibilité électrique notable; mais cette conductibilité n'est-elle pas due à la formation de vapeur d'eau? Pour s'en assurer, il fallait donc étudier l'explosion d'un mélange gazeux sans cette formation, par exemple celle d'un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone. A la vérité, notre confrère M. A. de Hemptinne a constaté, dès 1893, qu'un pareil mélange soumis à l'explosion conduit l'électricité; ce résultat a été confirmé en 1894 par le physicien allemand Braun.

Digitized by Google

Comme ces recherches n'ont pas été poussées plus loin, M. De Muynck s'est proposé d'étudier le phénomène de plus près.

Après avoir décrit l'appareil dont il s'est servi, il signale plusieurs irrégularités qu'il a observées et qui proviennent sans doute du défaut d'homogénéité, du degré de siccité et de la température du mélange. C'est pourquoi il a mesuré la conductibilité électrique de ce mélange après l'explosion réalisée à une pression déterminée et sous un voltage donné.

L'auteur communique alors en détail les résultats qu'il a obtenus avec différents mélanges d'oxygène et d'oxyde de carbone, après un séjour plus ou moins prolongé, d'abord dans le gazomètre et puis dans une cloche à acide sulfurique à l'effet d'y être desséché.

Les expériences sont décrites avec beaucoup d'ordre et de méthode; l'auteur insiste successivement sur l'influence exercée par les électrodes, par la composition du mélange, par la siccité, par la pression, par le voltage et par la température.

M. De Muynck termine par quelques considérations théoriques sur l'origine de la conductibilité observée dans les flammes explosives.

Je n'hésite pas à proposer l'impression du travail, avec les quatre figures qui l'accompagnent, au *Bulletin* de la séance. »

MM. De Heen et de Hemptinne se rallient à cette proposition, qui est adoptée par la Classe.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes; par Louis Henry, membre de l'Académie.

PREMIÈRE PARTIE.

Des composés éthyléniques mixtes

$XCH_2 - CH_2X'$.

Il serait inutile de faire remarquer encore la relation étroite qui existe, dans les composés carbonés, entre la *volatilité* et les circonstances diverses de leur composition.

A ce titre, il m'a paru intéressant de faire l'étude comparative de cette propriété dans divers groupes de composés *mixtes*. Cette étude, comme on le verra au cours de ce travail, est de nature à faire apercevoir certaines relations, d'un genre délicat, qui échappent aisément à l'observation.

Mon attention s'est fixée tout d'abord sur les combinaisons *éthyléniques* $XCH_2 - CH_2X'$; ce sont les seules que je considérerai ici. Il y a de cela plusieurs raisons : les combinaisons *éthyléniques*, étant les plus aisées à obtenir, sont les plus nombreuses et les plus variées quant à leur composition; ce sont, en outre, les plus simples parmi

Digitized by Google

les combinaisons mixtes poly-carbonées; enfin, constituées des deux moitiés symétriques et identiques du radical *éthylène* $H_2C = CH_2$, leur manière d'être est imputable exclusivement à la nature des radicaux fonctionnels X et X′ qu'elles renferment.

A n'envisager les choses que d'une manière superficielle, il semblerait que la volatilité des *combinaisons éthyléniques mixtes* est une question du genre le plus facile à résoudre; on pourrait croire que leur point d'ébullition doit être situé à la *moyenne arithmétique* des points d'ébullition des combinaisons simples correspondantes. Il en est parfois ainsi, mais il est loin d'en être toujours ainsi, et cette circonstance suffit déjà pour faire penser qu'il faut voir dans la volatilité des mixtes autre chose qu'une simple question gravimétrique. En outre, si l'on remarque que parfois le point d'ébullition d'un mixte *dépasse* la moyenne des points d'ébullition des simples correspondants, et parfois *reste en deçà*, on pourrait croire que la volatilité de ces composés n'est soumise à aucune règle fixe, je dirais volontiers abandonnée au hasard, s'il ne me répugnait absolument d'employer ce mot vide de sens. Il n'en est pas ainsi et je me propose de faire voir dans cette note que la volatilité des composés éthyléniques mixtes, par rapport à celle des composés simples correspondants, est déterminée par la nature et les propriétés des radicaux ou groupements fonctionnels, X et X′, divers qu'ils renferment.

Mais avant d'aborder cette question en elle-même, je crois utile de formuler quelques observations d'un ordre général :

1° Que parfois il s'exerce entre les composants *divers*

Digitized by Google

ou même entre les composants *identiques* des combinaisons poly-atomiques, certaines réactions combinatives, à la façon de ce qui se passe entre molécules distinctes et séparées;

2° Que les formules moléculaires *habituellement* en usage ne s'appliquent *véritablement* qu'à l'*état gazeux;* qu'à l'*état liquide*, les vraies molécules des corps en sont un *multiple* par un coefficient *n* qui en est le *coefficient d'association;*

3° Que ce *coefficient* d'association *n* est de valeur fort inégale, suivant la nature des corps ou des composants fonctionnels qui en sont des fragments, relativement *très élevé* dans l'*eau* et les dérivés *hydroxylés* en général, *faible* ou même approchant de la nullité dans les hydrocarbures, les dérivés haloïdes, éthers, etc.;

4° Que le point d'ébullition, qui est celui où un liquide est ramené ou censé ramené à la forme moléculaire, est fortement influencé par le degré ou l'élévation du *coefficient d'association*, s'abaissant quand il s'abaisse, comme on le voit dans certains alcools, notamment l'alcool méthylique, par rapport à l'eau.

Trois cas peuvent se présenter, en ce qui concerne les points d'ébullition des *composés éthyléniques mixtes* $XH_2C - CH_2X'$ par rapport à ceux des composés simples correspondants :

Premier cas.

Le point d'ébullition du mixte est sensiblement la *moyenne arithmétique* entre les points d'ébullition des deux simples correspondants.

Digitized by Google

C'est évidemment le cas le plus simple et, en apparence, le plus naturel.

Il en est ainsi pour divers genres de combinaisons *mixtes :*

1° Celles qui renferment des groupements ou radicaux fonctionnels divers, mais d'une parfaite équivalence à tous les points de vue, tels que, notamment, les corps halogènes Cl, Br, I.

$$\begin{array}{l} H_2C - Cl \\ | \\ H_2C - Cl \end{array} \qquad \text{Éb. } 84°$$

$$\begin{array}{l} H_2C - Br \\ | \\ H_2C - Br \end{array} \qquad \text{Éb. } 132°$$

$$\begin{array}{l} H_2C - Cl \\ | \\ H_2C - Br \end{array} \qquad \text{Éb. } 108°$$

La moyenne arithmétique est 108°.

On peut admettre que les *coefficients d'association*, très faibles d'ailleurs, des éthers haloïdes Cl, Br et I, sont sensiblement égaux et ne diffèrent que faiblement (*).

La question se réduit ici à une pure question *gravimétrique.*

Il en est évidemment de même pour les *résidus halogéniques* $O - CO - C_nH_{2n+1}$ des acides gras poly-carbonés voisins, de structure identique. Aussi, le point d'ébulli-

---

(*) Pour C_2H_5, I et C_2H_5.Br, on indique respectivement 1.30 et 1.19 à 15° (Traube), 1.38 et 1.44 (Vaubel).

Digitized by Google

tion de ces éthers mixtes de l'éthylène est-il sensiblement situé à la moyenne des points d'ébullition des éthers simples, bi-acides, correspondants.

$CH_2(C_2H_3O_2)$	Éb.	186°	Moyenne.
$\vert$			
$CH_2(C_2H_3O_2)$			198°
$CH_2(C_3H_5O_2)$	Éb.	210°	
$\vert$			
$CH_2(C_3H_5O_2)$			
$CH_2(C_2H_3O_2)$	Éb.	198°	
$\vert$			
$CH_2(C_3H_5O_2)$			
$C_2H_4 . (C_3H_5O_2)_2$	Éb.	210°	222°5
$C_2H_4(C_4H_7O_2)_n$	Éb.	240°	
$C_2H_4 < \begin{matrix}(C_3H_5O_2)\\(C_4H_7O_2)_n\end{matrix}$	Éb.	222°	

Nul doute qu'il en soit ainsi également des résidus halogéniques d'acides également carbonés, mais de structure différente dans le groupement C_nH_{2n+1} accolé au carboxyle OC - OH.

Je ne citerai que le cas de la butyro-isobutyrine éthylénique :

			Moyenne.
$C_2H_4 . (C_4H_7O_2)_{2\,n.}$	Éb.	240°	233°5
$C_2H_4 . (C_4H_7O_2)_{2\,iso.}$	Éb.	227°	
$C_2H_4 < \begin{matrix}C_4H_7O_2\ n.\\C_4H_7O_2\ iso.\end{matrix}$	Éb.	235°	

Je citerai encore, comme devant se ranger dans ce

Digitized by Google

groupe, les éthers mixtes du glycol éthylénique. Malheureusement, on n'en connaît qu'un seul en ce moment, le *glycol méthylo-éthylique* $C_2H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, qui constitue un exemple assez peu avantageux, vu la différence considérable qui existe entre les alcools $H_3C - OH$ et $H_3C - CH_2(OH)$. Toutefois, son point d'ébullition se rapproche beaucoup de la moyenne de ceux des deux éthers simples correspondants :

$H_2C - OCH_3$	Éb.	83°	Moyenne.
$H_2C - OCH_3$			103°
$H_2C - OC_2H_5$	Éb.	123°	
$H_2C - OC_2H_5$			
$H_2C - OCH_3$	Éb.	100°-101°	
$H_2C - OC_2H_5$			

2° On observe un rapport analogue de volatilité entre les points d'ébullition des composés simples et celui du composé mixte qui renferme des radicaux ou groupements entre lesquels n'existe pas, à la vérité, d'*équivalence fonctionnelle* proprement dite, mais qui s'équivalent toutefois au point de vue de l'*association moléculaire*. Sous ce rapport, Br et OC_2H_5 peuvent être mis en parallèle.

	Coefficient d'association.	
$CH_3 - CH_2(OH)$	2,11	(Longinescu).
$CH_3 - CH_2(Br)$	1,19	(Traube).
$CH_3 - CH_2(OC_2H_5)$	1,13	(Longinescu).

Aussi, le point d'ébullition de l'éther éthylique *mono-*

Digitized by Google

bromé primaire est-il à la moyenne arithmétique de ses deux simples correspondants :

$H_2C - OC_2H_5$	Éb	123°	Moyenne.
$H_2C - OC_2H_5$			127°5
$H_2C - Br$	—	132°	
$H_2C - Br$			
$CH_2 - Br$	Éb.	127°-128° (L. H.).	
$CH_2 - (OC_2H_5)$			

Une équivalence aussi complète n'existe peut-être pas entre *Cl* et $-OC_2H_5$, car l'*éther mono-chloré primaire* a un point d'ébullition quelque peu plus élevé que la moyenne des deux simples qui lui correspondent.

$H_2C - Cl$	Éb.	84°	Moyenne.
$H_2C - Cl$			103°5
$H_2C - OC_2H_5$	—	123°	
$H_2C - OC_2H_5$			
$H_2C - Cl$	Éb.	107°-108° (L. H.).	
$H_2C - OC_2H_5$			

Deuxième cas.

Le point d'ébullition du mixte est *supérieur* à la moyenne arithmétique des points d'ébullition des composés simples correspondants.

Ce rapport se constate dans diverses circonstances :

1° Lorsqu'il s'exerce une *action combinative* entre les

Digitized by Google

groupements ou radicaux fonctionnels différents, existant dans le composé mixte.

Ainsi en est-il pour les *amines-alcools*. On sait que la *méthyl-amine* $H_2N - CH_3$ se combine avec un certain échauffement à l'*alcool méthylique* $HO - CH_3$...; aussi l'*éthanol-amine* qui en est constituée par les deux fragments $H_2C - OH$ et $H_2C - NH_2$ a-t-elle un point d'ébullition notablement plus élevé que la moyenne des points d'ébullition des deux composés éthyléniques simples correspondants.

$H_2C - OH$	Eb	196°	Moyenne.
$H_2C - OH$			156°
$H_2C - NH_2$	—	116°	
$H_2C - NH_2$			
$H_2C - OH$	Éb.	171°	
$H_2C - NH_2$			

Le fait est d'autant plus remarquable qu'ici toute considération gravimétrique doit être écartée, les radicaux OH et NH_2 ayant, à peu de chose près, le même poids : 17 et 16.

Cette *action combinative* des radicaux $- NH_2$ et $- OH$ cessant entre $- NH_2$ et les groupements éthers simples $- OC_2H_5$, etc., on observe, comme nous le verrons plus loin, d'autres rapports de volatilité quant à l'*oxy-éthyl* éthylène-amine $(NH_2)CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$.

2° Il en doit être ainsi dans les composés *mixtes* renfermant un radical ou composant fonctionnel répondant à un *coefficient d'association* supérieur. C'est le cas pour les dérivés haloïdes de substitution de l'éther acétique

Digitized by Google

$XCH_2 - CH_2 (OCO - CH_3)$ et notamment le *chloro-acétate d'éthylène* $ClCH_2 - CH_2 (C_2H_3O_2)$.

$H_2C - Cl$	Éb.	84°	Moyenne.
$H_2C - Cl$			135°
$H_2C (C_2H_3O_2)$	—	186°	
$H_2C (C_2H_3O_2)$			

Or, le *chloro-acétate* d'éthylène $ClCH_2 - CH_2 (C_2H_3O_2)$ bout à 145°-146°. Eu égard à sa nature et notamment à l'abondance de l'oxygène qu'il renferme, le composant oxy-acétique $O.CO-CH_3$ détermine dans le composant éthylénique correspondant $H_2C - O.CO-CH_3$ un coefficient d'association plus considérable que celui qui existe dans $H_2C - Cl$.

Troisième cas.

Le point d'ébullition du mixte est *inférieur* à la moyenne des points d'ébullition des composés simples correspondants.

Un bel exemple de ce fait est fourni par la *mono-bromhydrine éthylénique* $C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix}$.

CH_2Br	Éb	132°	Moyenne.
CH_2Br			164°
$CH_2(OH)$	—	196°	
$CH_2(OH)$			
$CH_2(OH)$	Éb.	150°	
CH_2Br			

Digitized by Google

Le *glycol mono-éthylique* en constitue un autre non moins intéressant.

H_2C-OH	Éb.	196°	Moyenne.
$\vert$			
H_2C-OH			159°5
$H_2C-OC_2H_5$	—	123°	
$\vert$			
$H_2C-OC_2H_5$			
H_2C-OH	Éb	134°-135°	
$\vert$			
$H_2C-OC_2H_5$			

Il est aisé de se rendre compte de ce rapport. La substitution à l'un des *hydroxyles* -OH du glycol, d'un radical tel que Br ou $O.C_2H_5$ dont les coefficients d'association sont très faibles, et en tout cas notablement plus faibles que celui de l'hydroxyle, détermine dans le coefficient d'association moléculaire de la molécule éthylénique une diminution notable et par conséquent un abaissement du point d'ébullition dans le composé mono-hydroxylé.

Un rapport du même genre se constate, d'une manière intéressante, dans les dérivés amidés.

H_2C-NH_2	Éb.	116°	Moyenne.
$\vert$			
H_2C-NH_2			120°
$H_2C-OC_2H_5$	—	123°	
$\vert$			
$H_2C-OC_2H_5$			

En fait, l'éthyl-oxy-éthylène amine de Knorr bout à 108°-109°. Il en était tout autrement de l'hydroxy-éthylène amine $(HO)CH_2-CH_2(NH_2)$ qui bout à 171°. Au point de vue de leurs relations avec le groupement

Digitized by Google

- NH_2, il y a une différence essentielle entre -OH qui s'y combine et $-OC_2H_5$ dont l'aptitude combinative a disparu.

On remarquera que dans ces trois groupes de composés éthyléniques, la substitution *successive* des radicaux ou groupements qu'ils renferment, les uns par les autres, détermine des effets divers dans le point d'ébullition des composés qui en résultent :

a) Dans le *premier groupe*, la première et la deuxième substitution affectent le point d'ébullition de la même manière, soit pour l'abaisser, soit pour l'élever, suivant les composés simples que l'on considère :

CH_2Cl	Éb.	84°	
|			+ 24°
CH_2Cl	—	108°	
CH_2Cl			
|			+ 24°
CH_2Br	—	132°	
CH_2Br			
|			
CH_2Br			

b) Dans le *deuxième groupe*, la seconde substitution détermine une modification dans le point d'ébullition du composé simple, beaucoup *plus considérable* que la première :

CH_2-OH	Éb.	196°	
|			- 25°
CH_2-OH	—	171°	
CH_2-OH			
|			- 55°
CH_2-NH_2	—	116°	
CH_2-NH_2			
|			
CH_2-NH_2			

Digitized by Google

c) Dans le *troisième groupe*, au contraire, l'effet déterminé par la seconde substitution est *plus faible* que celui produit par la première :

$CH_2 - OH$	Éb.	196°	
$\vert$			
$CH_2\ OH$			$-46°$
$CH_2 - OH$	—	150°	
$\vert$			
$CH_2 - Br$			$-18°$
CH_2Br	—	132°	
$\vert$			
CH_2Br			

Ces différences de rapports d'intensité d'influence trouvent aisément leur explication et leur raison d'être dans la différence exercée sur l'élévation des coefficients d'association par la substitution de ces radicaux les uns aux autres.

Là où l'on peut admettre que le coefficient d'association du composé simple primitif n'est pas ou n'est pas sensiblement affecté, le fait se réduit à une simple question gravimétrique, et de là l'existence d'une volatilité moyenne, strictement ou presque strictement égale à celle du composé mixte.

La diversité de modification dans les coefficients d'association a pour résultat ces différences d'effets de la substitution successive sur la volatilité; il est évident que les systèmes - OH et OH, - NH_2 et - NH_2 - OH et NH_2 sont loin d'être équivalents à ce point de vue, de même que l'ensemble des systèmes -OH et OH, Br et Br, Br et OH. Les coefficients d'association sont au *maximum* dans l'eau et les dérivés hydroxylés qui s'y rattachent; à ce titre, le système

Digitized by Google

hydroxylé double $(HO)CH_2$-, du glycol éthylénique, l'emporte sur le système mixte $(HO)CH_2$-, $-CH_2(NH_2)$ de l'amino-éthanol, et celui-ci, en sa qualité de système encore hydroxylé, l'emporte, en tant qu'association moléculaire, sur le système bi-aminé $(H_2N)CH_2$- de l'éthylène-amine $(H_2N)CH_2-CH_2(NH_2)$; la conséquence de cette différence est une augmentation de volatilité plus grande, quand le système éthylénique passe du système mixte amido-alcool au système bi-amine, que lorsqu'il passe du système bi-alcoolique au système mixte amido-alcool.

Des rapports de volatilité d'ordre inverse doivent exister entre le glycol et ses bromhydrines successives. Remarquons d'abord que le composant H_2C-Br n'est pas ou très faiblement associé. La première des substitutions de Br à -OH fait disparaître une association d'hydroxyle et, en outre, celle qui résulte de la coexistence des deux groupements hydroxylés H_2C-OH voisins dans le glycol; la seconde substitution bromhydrique ne porte exclusivement son action que sur le seul groupement alcool H_2C-OH restant. Son influence sur la volatilité du produit doit, par conséquent, être plus faible que la première, comme l'expérience le constate.

H_2C-OH	Éb. 196°	
H_2C-OH		$-46°$
H_2C-Br	— 150°	
H_2C-OH		$-18°$
H_2C-Br	— 132°	
H_2C-Br		

Digitized by Google

Quelle que soit l'idée que l'on doive se faire du phénomène de l'*ébullition*, au point de vue de la chimie moléculaire, il résulte des considérations que je viens d'exposer que ce phénomène est intimement lié, par le degré de chaleur qu'il nécessite, degré qui représente ce que l'on appelle « le point d'ébullition », à l'état d'*association* du corps qui le subit. Le *coefficient d'association* des molécules gazeuses, monomoléculaires, pour constituer les molécules multiples existant à l'état liquide, doit donc être regardé comme une donnée du plus haut intérêt, et il est à désirer que les méthodes servant à déterminer cette donnée expérimentale soient perfectionnées, tout à la fois pour les rendre plus aisées et, en leur donnant plus d'extension, leur donner aussi plus de précision et d'exactitude, car, pour le moment, il est difficile de voir, dans les chiffres proposés, autre chose que des indications d'une lointaine approximation, quant à leur valeur réelle.

Je me propose d'examiner dans des communications ultérieures la *volatilité* comparative des composés *mixtes* :

1° Dans les composés *méthyléniques* proprement dits $H_2C\text{-}XX'$, ou ayant subi une substitution hydrocarbonée, comme par CH_3 dans les dérivés *aldéhydiques* $H_3C\text{-}CHXX'$, etc.;

2° Dans des dérivés *discontinus*, tels que les dérivés *poly-méthyléniques*, *tri*, *tétra*, etc., $XCH_2\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2X$.

Mais cette étude doit être forcément incomplète, bon nombre de ces combinaisons mixtes des divers genres n'ayant pas encore été appelées à l'existence jusqu'ici.

—

Digitized by Google

Sur l'aspect actuel de Saturne, sur la disparition de son anneau au commencement d'octobre et sur deux passages de l'ombre de Titan, observés à Louvain; par F. Terby, membre de l'Académie.

L'équatorial de huit pouces de Grubb m'ayant permis, il y a quinze ans (1), de suivre avec beaucoup d'intérêt les phénomènes observables dans Saturne à l'occasion de la disparition de son anneau, j'attachais un grand prix à revoir la planète dans les mêmes conditions cette année. Jusqu'ici, nous avons pu observer Saturne les 9, 19, 28 septembre, 4 et 5 octobre, à l'aide du grand instrument et avec d'assez bons résultats, malgré la hauteur souvent trop faible de la planète et le trouble assez fréquent de l'image.

Les 9 et 19 septembre, entre 7 h. 30 m. et 10 h. du soir, l'anneau était encore très visible, mais réduit à un simple filet lumineux s'étendant de part et d'autre de la planète; le 28 septembre, aux mêmes heures, ce fil lumineux était devenu d'une ténuité extrême, quoique fort visible encore; le 4 octobre, cette trace lumineuse avait totalement disparu et nous ne la voyions pas davantage le 5. Pour notre instrument, la disparition s'est donc produite entre le 28 septembre et le 4 octobre. Le fil lumineux, seul vestige de l'anneau, ne me paraissait pas d'une régularité mathématique, mais, comme beaucoup

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XXIII, nos 4 et 5, 1892.

Digitized by Google

d'autres observateurs, je n'oserais assurer si ses irrégularités étaient réelles.

Dans les moments de netteté suffisante, le globe de Saturne montrait une zone centrale mince, grisâtre, paraissant à peu près sur le prolongement de l'anneau; de part et d'autre de cette bande grise régnait au sud et au nord une zone claire, blanchâtre, à laquelle succédait également dans les deux hémisphères une bande grise assez large, accentuée surtout dans l'hémisphère sud, la bande de l'hémisphère nord paraissant se fondre plus graduellement dans une calotte grise polaire.

L'étroite bande sombre centrale sur le prolongement de l'anneau a paru plus accentuée les 4 et 5 octobre, l'anneau ayant disparu; elle semblait pouvoir représenter la portion de l'anneau passant devant la planète, portion qui doit nous apparaître sombre, la Terre étant passée vers cette époque du côté boréal non éclairé de l'anneau; seulement la perspective de cette partie de l'anneau étant excessivement réduite dans ces conditions, la bande centrale nous paraît mieux encore devoir son explication tout à la fois à la présence de l'anneau obscur proprement dit lui-même et d'une bande grise très fine que nous avons eu souvent l'occasion d'observer jadis dans la zone centrale de Saturne. A ces divers phénomènes, qui peuvent contribuer à la production de cette zone centrale sombre, s'ajoute encore sans doute un quatrième facteur : l'ombre de l'anneau.

La coïncidence du plan des anneaux avec le Soleil et avec la Terre donne l'occasion d'observer aussi les passages si rares des ombres des satellites sur le globe de Saturne; j'entends ici surtout les passages de l'ombre du satellite Titan, car jusqu'aujourd'hui on peut dire que

Digitized by Google

les documents semblent encore faire défaut quant à ces phénomènes pour les autres satellites. Plus rare encore a été l'observation du passage de Titan *lui-même* sur le disque de la planète; les premières constatations authentiques qui en aient été faites remontent seulement à la précédente disparition de l'anneau, en 1892. La facilité avec laquelle, à cette époque, j'avais remarqué Titan lui-même devant Saturne, et accompagné de son ombre, me faisait espérer pouvoir reproduire cette observation à l'époque actuelle; jusqu'ici, à cause sans doute du peu de hauteur de la planète, et par conséquent de l'imperfection de l'image, c'est en vain que nous avons essayé.

Le 19 septembre, Titan passait devant Saturne; le satellite et son ombre effectuaient leur sortie vers 8 h. 12 m. t. m. de Greenwich. A cette époque voisine de l'opposition, les deux objets devaient paraître fort rapprochés sur le disque, cause peut-être de notre insuccès. Nous n'avons réussi à voir, mais très distinctement, que l'ombre sur Saturne, sous forme d'un point très noir, situé non loin du bord occidental, un peu en dessous de la zone centrale du globe, parcourue par la projection de l'anneau. La vision en était si nette par instants que j'ai pu apercevoir, vers le moment de la sortie, le limbe de Saturne échancré par ce petit disque noir. Mais après cela, pendant une vingtaine de minutes, aucune trace de Titan lui-même, bien qu'il dût déjà avoir effectué sa sortie. Quand nous l'avons aperçu, il était déjà notablement séparé du limbe et longeait le bord septentrional du filet lumineux représentant l'anneau, dont il se séparait avec quelque difficulté et dans les moments d'image très calme seulement.

Un nouveau passage de Titan avait lieu le 5 octobre, dans des conditions encore plus défavorables, le satel-

Digitized by Google

lite devant sortir vers 5 h. 48 m. et l'ombre vers 7 h. 24 m. Aussi n'ai-je aperçu l'ombre sous forme d'un point noir très réduit que pendant un instant de calme fugitif, à peu près dans la position du 19 septembre. Quant à Titan lui-même, nous n'avons commencé à l'apercevoir que séparé déjà assez notablement du limbe, vis-à-vis de la bande fine centrale. Nous avons employé durant ces diverses soirées huit oculaires du réfracteur, grossissant de 150 à 650 fois ; le plus fort grossissement a pu être utilisé avec avantage dans certains moments de calme suffisant; nous avons pu identifier, outre Titan, les satellites Encelade, Tethys, Dione, Rhea et Japet.

—

Du rôle des impuretés dans la nature. — [Réponse à MM. H. Kamerlingh Onnes et G.-H. Fabius sur la question du point critique (1)]; par P. De Heen, membre de l'Académie.

Avant d'aborder la question, il importe de définir ce que l'on doit entendre par une substance pure et par une substance impure.

Nous dirons qu'une substance est pure si elle est constituée par des molécules identiques. Mais nous pourrons considérer des substances impures chimiquement et impures physiquement. C'est ainsi, par exemple, que si nous mélangeons du soufre et du phosphore, nous réalisons une substance *chimiquement* impure, par cela qu'elle sera formée d'*atomes* différents. Mais si nous mélangeons du phosphore rouge et du phosphore blanc, nous réalisons

(1) Koninklijke Akademie van Wetenschappen, te Amsterdam, 24 mai 1907. *Verslagen.*

Digitized by Google

une substance *physiquement* impure, par cela qu'elle est formée de *molécules* différentes. Il y a là mélange de deux états allotropiques.

L'état liquide et l'état de vapeur constituent en réalité aussi deux états allotropiques d'une même substance. On les a cru jusqu'à présent caractérisés par cette différence que les vapeurs sont douées de force expansive et qu'au contraire les liquides sont doués de force contractile. Cette définition manque de généralité. En considérant le liquide et la vapeur comme deux états allotropiques, nous devons adopter une autre définition et dire que ces deux états sont caractérisés par une *simple différence* de force expansive, que l'on considère du reste celle-ci comme étant positive ou négative.

Lorsque nous dirons que l'expérience nous a montré qu'une substance peut avoir une densité *plus grande à l'état de vapeur* qu'à l'état liquide, cela veut dire qu'il existe un état allotropique (liquide) de faible densité possédant une force expansive relativement faible, et qu'il existe un autre état allotropique (la vapeur) *plus dense*, possédant une force expansive plus grande, sa température étant la même.

Il ne semble pas que les physiciens se soient suffisamment préoccupés du rôle des impuretés dans la nature. Quelle apparence présenterait pour nous l'univers si l'on avait à le considérer comme composé exclusivement de corps purs, ou, si l'on préfère, qu'arriverait-il si les choses se passaient comme si les corps étaient purs?

Nous allons montrer que s'il en était ainsi, l'aspect des choses serait bien différent de ce que nous voyons maintenant. Des phénomènes que nous observons journellement ne se produiraient plus, et il est même vraisem-

Digitized by Google

blable que la vie cesserait d'exister. Les prodigieux effets obtenus par l'*état particulaire* ou colloïdal, même en quantité infinitésimale, ne représentent autre chose que l'effet d'une impureté à l'état de trace.

Prenons encore le fait le plus banal, celui de l'ébullition de l'eau ou d'un liquide quelconque. Je pense qu'aucun physicien ne contestera que ce phénomène présente un certain intérêt. Et cependant cette manifestation ne pourrait jamais se produire si le liquide était pur. Il faut que l'évaporation puisse se produire en pleine matière, et cela n'est possible que s'il se développe là une surface libre, et cette surface libre ne peut se produire que s'il existe des traces de substances gazeuses, *c'est-à-dire une impureté.*

Nous nous proposons de montrer que les phénomènes critiques, pas plus que les phénomènes d'ébullition, ne se produisent d'une *manière normale* que grâce à l'existence d'impuretés en quantité infinitésimale.

Lorsque l'on nie la réalité des phénomènes *critiques normaux,* c'est-à-dire tels qu'ils se produisent généralement dans la nature et tels que nous les avons observés, on commet exactement la même erreur que si l'on ne voulait tenir aucun compte des phénomènes de l'ébullition par cela que cette manifestation est impossible dans une substance pure.

Si du reste nos contradicteurs voulaient appeler normal ce qui se produit exceptionnellement, et anormal ce qui se produit habituellement, nous n'y verrions aucun inconvénient. Il n'y a là qu'une simple question de mots.

Nous avons réussi à amener l'amylène bouillant nor-

Digitized by Google

malement à 18° à la température critique, c'est-à-dire à 170° environ, sans que l'ébullition se produise (1).

Ne voyons-nous pas un phénomène analogue se produire encore lors du passage de l'état liquide à l'état solide? L'introduction d'une impureté suffit dans beaucoup de cas pour amener une substance surfondue à l'état solide, et le succès est assuré si l'impureté est de même nature physique.

Il est une observation que tout le monde peut reproduire, et permettant de constater que si l'on élève la température d'un tube à anhydride carbonique, préparé *dans des conditions ordinaires*, on peut dépasser notablement la température critique, sans que pour cela s'établisse l'égalité de densité. Il suffit de remarquer qu'il se produit une diminution apparente et *brusque* du diamètre du tube à l'endroit qui *correspondait* à la limite de séparation du liquide et de la vapeur. Ce sont ces apparences dues au phénomène de réfraction qui ont permis à Galitzine d'effectuer des déterminations de densité. Plus tard, Techner a réalisé au laboratoire de J. Traube une expérience des plus suggestives, basée sur la position d'équilibre de petites sphères flottantes, et qui l'ont conduit au même résultat.

Tel est le phénomène qui se produit *normalement*, de même que se produirait normalement l'ébullition. Et dans ces conditions, nous avons montré que la densité critique du liquide se représente par 2 si la densité critique de la vapeur se représente par 1. L'égalité de densité est donc loin de se réaliser.

---

(1) *Zeitschrift f. comp. und flus. Gaze*, 7, 8, 9, 1898.

Digitized by Google

Nous sommes donc d'accord avec les observations de Leyde ; des *traces* de substances étrangères peuvent modifier complètement les résultats de l'expérience.

Nous allons nous occuper maintenant des phénomènes *anormaux* pris isolément, et qui correspondront à la façon dont se comporte ou dont *se comporterait* la matière si l'on pouvait réaliser celle-ci dans un état de pureté absolu. Il résultera de cet examen que puisqu'il est impossible d'obtenir cet état de pureté : 1° les partisans de la théorie d'Andrews ont confondu dans leurs considérations des résultats qui s'obtiennent déjà par suite d'un état de pureté *relatif*, avec les résultats qui s'y superposent, et qui sont la conséquence de l'impossibilité de réaliser l'état de pureté *absolu* ; 2° leurs observations ne portent que sur l'état de vapeur ou de gaz, ou sur un mélange de liquide et de vapeur, considéré dans un état de pureté aussi grand que possible, mais si leurs efforts, au lieu de se borner à ce cas particulier, s'étaient étendus à l'étude des *liquides à l'état de pureté* pris isolément, ils auraient observé des phénomènes d'un ordre tout différent.

Examinons d'abord le cas des gaz purs. Nous serons nécessairement très bref, car c'est celui qui a été traité par Van der Waals, et nous n'avons que peu de chose à ajouter.

Lorsque, partant de son équation fondamentale :

$$\left(P + \frac{V^2}{a}\right)(V - v) = RT,$$

ce maître traça son réseau d'isothermes que nous reproduisons dans ses grandes lignes (fig. 1), il se demanda

Digitized by Google

avec raison quelle était la signification physique des maxima et des minima isothermiques lorsque l'on considère des températures inférieures à la température critique; il fait remarquer notamment que si la vapeur est *pure, exempte de poussière,* on peut vérifier par l'expérience le prolongement *ab* au delà du point *a* où se produit *normalement* la condensation, c'est-à-dire *lorsque la vapeur est en présence d'une impureté.*

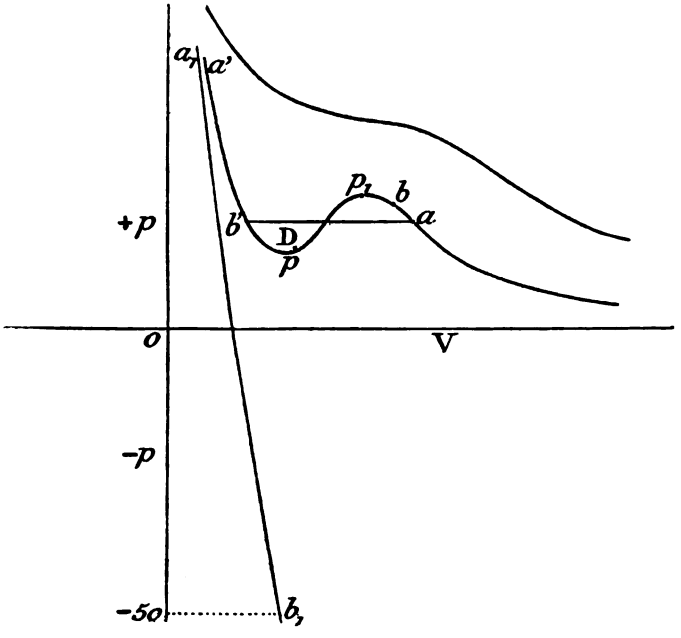


Fig. 1.

Nous pousserons plus loin que Van der Waals cette conclusion et nous dirons que s'il était possible de réaliser une vapeur pure en supprimant les parois et en la consi-

Digitized by Google

dérant comme absolument isolée dans l'espace, le *démon*, pour employer l'expression de Maxwell, qui déterminerait une compression dans un pareil système, n'observerait *jamais* de phénomènes de condensation.

La substance parcourrait la série des points de la courbe figurée par Van der Waals, donc sans jamais perdre *en aucun point* sa force expansive, attendu que p est toujours positif.

Là où nous cessons donc d'être d'accord avec ce maître, c'est lorsqu'il dit que la portion de courbe $a'b'$, par exemple, correspond à l'état liquide, et cette erreur devient flagrante lorsqu'il dit : « Le point D, dont nous avons calculé la position par $\frac{dp}{dv} = 0$, indique donc le plus grand volume liquide possible à une température déterminée, et la pression minimum correspondant à D est la pression la plus basse à laquelle le liquide puisse encore rester un liquide (1). »

Comme cela résulte de ce que nous avons déjà dit, cette thèse est insoutenable, attendu que l'on peut *étirer* les liquides de même que les solides; le point D devrait donc descendre notablement en dessous de l'axe des volumes. Pour l'eau, la tension $-p$ atteint environ -50 atmosphères!

L'isotherme correspondant à l'état liquide devrait donc se représenter par une courbe semblable à a_1b_1.

En un mot, toute la série des considérations faites par Van der Waals ne se rapportent en aucun point à l'état liquide : elles ne se rapportent qu'aux transformations

(1) J.-D. Van der Waals, *La continuité des états gazeux et liquide.* Paris, G. Carré, 1894, p. 130.

Digitized by Google

subies par une vapeur *idéale* considérée comme *absolument pure*, n'ayant de contact qu'avec elle-même.

Presque toutes les recherches faites par les physiciens tendent à se rapprocher de ce cas idéal; c'est la raison pour laquelle, en opérant sur des corps très purs, les expérimentateurs de Leyde sont parvenus à montrer *avec raison* que, dans ce cas, à une pression et à une température ne peut correspondre qu'un seul volume au-dessus du point critique. S'ils avaient pu réaliser à un plus haut degré encore cette condition de pureté, ils auraient vérifié en dessous du point critique la *complète* exactitude de la formule de Van der Waals.

La température critique d'un gaz doit donc se définir d'après Van der Waals : *la température à partir de laquelle le volume d'un gaz est susceptible de prendre trois valeurs différentes pour une pression déterminée.*

Mais s'il est utile de se rendre compte de ce qui arriverait si l'on pouvait réaliser une vapeur complètement pure, il n'est pas moins nécessaire de se livrer à un semblable examen en considérant les liquides dans les mêmes conditions.

Considérons d'abord les deux phases de la substance à l'état liquide et à l'état de vapeur, et traçons le diagramme exprimant les variations de tension avec la température (fig. 2). Lorsque l'on considère la vapeur, celle-ci étant douée d'une force expansive, la tension sera positive, et nous la porterons au-dessus de l'axe des températures. Si nous représentons par t_c la température critique (où nous supposerons le liquide complètement évaporé), la courbe exprimant les variations de pression avec la température affectera la forme a, b, c.

Considérons maintenant la phase liquide; la tension

Digitized by Google

de ce fluide, au lieu d'être positive, est négative; nous pouvons l'exprimer par sa charge de rupture par centimètre carré.

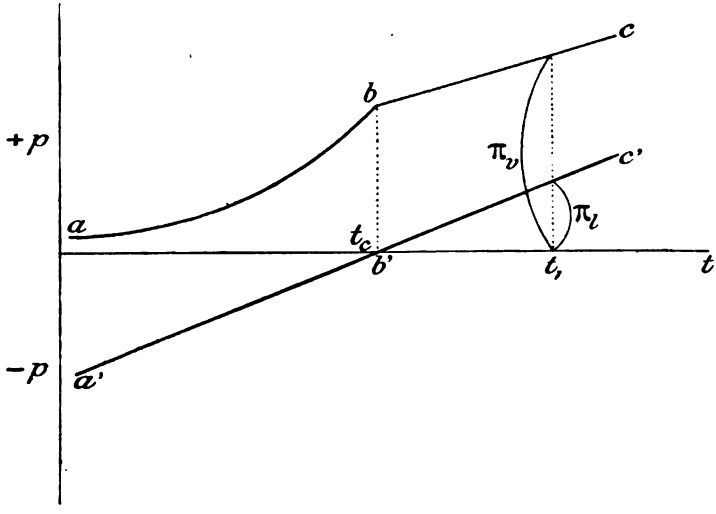


Fig. 2.

Nous pourrons exprimer cette variation de résistance à la rupture ou de tension négative par une ligne $a'b'$. Vers la température critique (nous n'avons pas à examiner ici s'il y a coïncidence rigoureuse), la tension négative devient nulle en b', ce qui se manifeste par la disparition de la tension superficielle. Or c'est ici que se trouve le nœud de la question. Nous demandons si cette tension, égale à zéro en b', prend *brusquement* ou très rapidement la valeur de la pression critique correspondant à b. Il y aurait dans tous les cas, dans ces conditions, discontinuité entre l'état liquide et l'état gazeux. Ou bien faut-il

Digitized by Google

admettre que la courbe $a'b'$ se prolonge au delà du point b', c'est-à-dire en $b'c'$? Si ce tronçon existe réellement, nous verrons la substance *liquide* acquérir à partir du point critique une tension légèrement positive et qui croîtra ensuite progressivement, et à une température t_1 par exemple, prise au-dessus de la température critique, pourront exister *deux phases*, douées toutes deux de force expansive : la phase liquide sera douée d'une tension positive π_l alors que la phase vapeur aura une tension représentée par π_v.

C'est l'existence du tronçon $b'c'$ qui est niée par l'école d'Andrews, alors que nous avons pu en constater *directement* l'existence.

Le phénomène se passe d'une manière tout à fait analogue à ce qu'on observe pour l'ébullition. S'il existe des traces de gaz dans la substance liquide, on observe deux phénomènes : 1° l'ébullition; 2° la transformation $b'b$.

Si, au contraire, on opère sur un liquide absolument pur, le phénomène critique, de même que le phénomène de l'ébullition, perd toute signification, du moins si on le définit *dans le sens habituel*.

Nous venons de voir comment se définirait la température critique dans le cas d'un gaz rigoureusement pur. Dans le cas d'un liquide pur, elle devra se définir comme étant *la température à laquelle la tension d'un liquide passe du signe — au signe + ou réciproquement*.

Afin de reconnaître l'existence du tronçon $b'c'$, nous avons observé les variations de volume d'un liquide pur avec la température.

Il n'est pas aisé de réaliser cette condition de pureté, mais nous ne doutons pas que les physiciens de Leyde qui se sont surtout préoccupés de réaliser cette condition

Digitized by Google

n'arrivent facilement à observer les faits que nous allons signaler et dont nous garantissons l'authenticité.

Le liquide était disposé en l (fig. 3) dans un tube capillaire surmonté d'une colonne de mercure sur laquelle on exerçait une pression déterminée (1).

FIG. 3.

Si l'on ne prend aucune précaution, on observe le phénomène critique, c'est-à-dire que la dilatabilité de la substance est représentée par la courbe $ab_2b_1\alpha$ (fig. 4). Si des traces d'air subsistent à la surface intérieure du tube, en d'autres termes, le tronçon $b'c'$ (fig. 2) ne s'observe pas. Mais si l'on parvient à éliminer toute trace du gaz, on observe la dilatabilité représentée par la courbe $ab_2b\alpha$ (fig. 4).

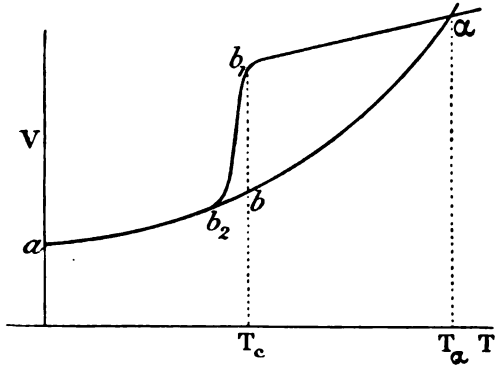


FIG. 4.

La substance ne subit aucune transition anormale au point critique.

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e sér., t. XXVII, pp. 348 et 580, 1894.

Digitized by Google

Il est impossible de se tromper sur l'allure du phénomène; la compressibilité notamment est tout à fait différente dans les mêmes conditions de température, au-dessus du point critique. Il nous est arrivé une fois de voir la colonne liquide se rompre; une petite colonne de mercure séparait le liquide *l* du liquide *l'*. Or, *l'* devait renfermer une trace de substance gazeuse; il en est résulté qu'au-dessus de la température critique, de faibles variations de pression déterminaient des variations considérables de la longueur *l'*, alors que les variations de *l* étaient à peine sensibles.

C'est là une des observations dont le souvenir est resté chez nous des plus vivaces, car elle nous montrait d'un seul coup et d'une manière indéniable qu'il peut exister deux fluides différents au-dessus du point critique.

Le succès de l'expérience me paraît plus facile à obtenir en utilisant une autre méthode qui nous a permis d'amener de l'amylène, c'est-à-dire une des substances les plus volatiles, jusqu'à la température critique sans que l'ébullition se produise, et cela sous la pression normale (1).

Une petite sphère en verre (fig. 5) munie d'un tube capillaire *ab* renfermait de la glycérine; une goutte d'amylène était ensuite introduite à l'aide d'une seringue de Pravaz. Si dans ces conditions on communique un mouvement de rotation continu autour de l'axe *ab*, la goutte conserve une position

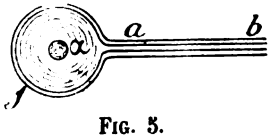


Fig. 5.

(1) *Zeitschrift f. compr. und flus. Gaze*, 7, 8, 9, 1898.

Digitized by Google

centrale α, elle n'est plus en contact avec un solide, et l'ébullition ne se produit plus.

Il suffirait d'établir une pression plus élevée et constante à l'aide d'une disposition convenable pour voir disparaître le phénomène critique au même titre que le phénomène de l'ébullition.

On peut, pour obtenir les variations de volume, photographier la goutte α à diverses températures.

Ce qu'il y a de particulièrement intéressant, c'est que si l'on prolonge les courbes de dilatation du gaz et du liquide (fig. 4) (du reste légèrement au delà des températures sur lesquelles portent nos observations), celles-ci se coupent en α; en d'autres termes, *à partir de cette température* T_α, *la densité de la substance devient plus grande dans l'état gazeux que dans l'état liquide* (1).

Nous venons d'examiner les deux cas *anormaux*, c'est-à-dire : 1° celui dans lequel la condensation de la vapeur saturée ne se produit pas, grâce à son état de pureté ; 2° celui pour lequel l'ébullition cesse de se manifester, ainsi que le phénomène critique, et cela par suite de la même cause.

Examinons maintenant les phénomènes *normaux* qui se produisent grâce à la présence de traces de substances étrangères.

Nous verrons alors réapparaître le phénomène de l'ébullition suivant les lois élémentaires bien connues, la vapeur reprendra aussi l'état liquide au moment de sa

(1) Nous avons montré dans ce travail que lorsque l'éther est pris sous une pression de 50 atmosphères, l'état liquide acquiert un volume spécifique plus grand, toutes choses étant égales, que l'état polymérique gaz à une température de 360°.

Digitized by Google

saturation. Nous aurons, en un mot, introduit dans la matière les éléments indispensables à un changement de phase ou d'état allotropique.

Mais examinons ce qui va se passer dans la région critique; l'action des impuretés sera double : d'une part, l'existence de traces de substances gazeuses va permettre la gazéification à la température critique, alors que, d'autre part, des traces d'autres substances *agissant* comme le feraient des poussières permettront la conservation au moins partielle de l'état liquide au-dessus du point critique. D'où le mélange des deux phases en proportions variables à partir de la température critique.

En résumé, l'état allotropique liquide peut continuer à coexister avec l'état allotropique gazeux au-dessus de la température critique, grâce à l'existence d'impuretés.

Nous pouvons montrer que ces traces de substance étrangère ont bien déterminé une condensation interne au-dessus du point critique, c'est-à-dire la production de gouttelettes d'une petitesse extrême.

Si celles-ci ont des dimensions plus petites que les longueurs d'onde lumineuse, nous cesserons évidemment de les percevoir; le fluide apparaîtra transparent. Mais si nous déterminons l'aigrette ou l'étincelle dans ce milieu, ce brouillard invisible, formé de gouttelettes que nous appelons *molécules liquidogéniques*, se précipitera. Or, si l'on place deux électrodes dans un tube renfermant CO_2 de manière à produire l'aigrette ou l'étincelle là où le ménisque vient de disparaître, c'est-à-dire un peu au-dessus du point critique, on voit le ménisque se reproduire, ou tout au

Fig. 6.

Digitized by Google

moins on voit réapparaître la ligne de séparation du liquide et de la vapeur.

Les traces de substances étrangères constituent sans doute le noyau indispensable à la production des premières formations de l'état allotropique liquide. En opérant à l'aide de corps extrêmement purs, on arriverait donc à empêcher l'état liquide de se produire, mais le contact des parois ou des traces infinitésimales d'impuretés suffisent pratiquement pour ramener cet état, en dessous de la température critique.

Nous définirons donc la température critique *normale* en disant que c'est *la température à laquelle l'état allotropique liquide peut se mélanger en toute proportion avec l'état allotropique vapeur*.

On peut admettre qu'elle se confond sensiblement avec les températures critiques telles qu'elles doivent se définir : 1° si l'on considère un gaz pur; 2° si l'on considère un liquide pur.

Il résulte donc des expériences de Leyde que ce sont réellement des *traces infinitésimales* de substances étrangères qui permettent la réalisation de la condensation ou de l'état liquide au-dessus de la température critique, de même que des traces de substance gazeuse permettent la production de l'ébullition et de l'évaporation ou de l'état allotropique gaz au point critique. Il serait très intéressant de réaliser de ces mélanges en proportions connues et variables, à l'aide de diverses substances, afin de pouvoir déterminer dans chaque cas la proportion de molécules liquidogéniques produite à la température critique.

—

Digitized by Google

La concentration du système nerveux chez les Lamellibranches; par Paul Pelseneer, membre de l'Académie.

I. — Parmi les Gastropodes, on observe dans certaines formes les plus spécialisées des Opisthobranches, une concentration excessive du système nerveux, tous les centres ganglionnaires se trouvant massés d'un côté de l'œsophage. Il en est ainsi :

1° Chez les Nudibranches, où tous les ganglions nerveux sont groupés à la face *dorsale* de l'œsophage, laissant entre eux de multiples commissures infra-œsophagiennes (1);

2° Chez les Tectibranches Bulléens dits « Ptéropodes Thécosomes », où tous ces centres sont réunis vers la face *ventrale* de l'œsophage, laissant entre eux une commissure cérébrale supra-œsophagienne (2).

II. — Jusqu'ici, l'équivalent de cette disposition n'a pas été rencontré dans d'autres classes de mollusques, notamment dans les Lamellibranches, où les trois paires de centres nerveux sont toujours écartées les unes des autres (fig. 1).

---

(1) Voir *Mém. cour. de l'Acad. roy. de Belgique,* t. LIII, p. 106, fig. 100. etc.

(2) Voir *Challenger Reports, Zoology,* part LXVI, pl. II, fig. 9 et 10; pl. III, fig. 10 et 11; pl. IV, fig. 4.

Digitized by Google

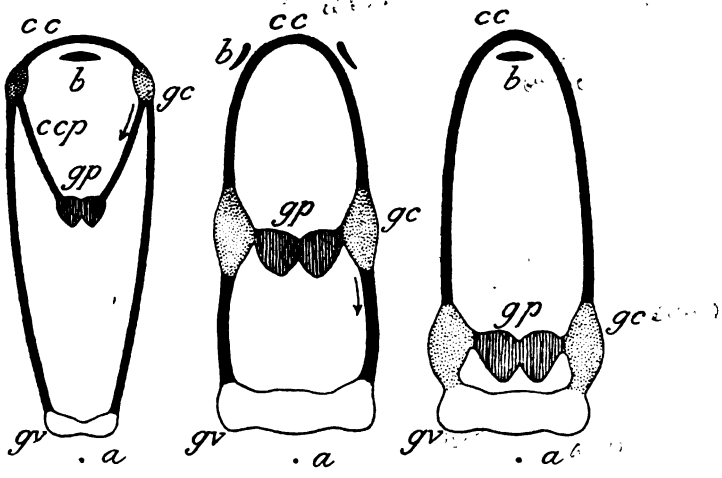


FIG. 1. Système nerveux central typique de Lamellibranche (*Arca*, *Modiola*, *Cardium*, etc.).

FIG. 2. Système nerveux de *Lima* sans byssus (*L. inflata*).

FIG. 3. Système nerveux de *Lima* à byssus (*L. squamosa*). Dans les trois figures : *a*, anus; *b*, bouche; *cc*, commissure cérébrale; *ccp*, connectif cérébro pédieux; *gc*, ganglion cérébral; *gp*, ganglion pédieux; *gv*, ganglion viscéral (les flèches [fig. 1 et 2] indiquent le sens dans lequel s'est effectuée la migration des centres cérébraux conduisant à la disposition des figures suivantes).

III. — Un genre existe pourtant, où cette concentration extrême des ganglions, telle qu'elle s'observe dans certains Gastropodes, se trouve réalisée également.

C'est le genre *Lima*, déjà remarquable par la possession de *deux bouches* (1). Et, chose intéressante au point

(1) Voir *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*, 19 mars 1906 — Je dois ajouter ici que tous les *Lima* n'offrent pas ce caractère; *Lima squamosa*, notamment, dont un spécimen défectueux m'avait d'abord trompé, ne possède qu'une bouche unique. L'examen de très nombreuses espèces montre que, d'une façon générale,

Digitized by Google

de vue de l'évolution du système nerveux, ce genre offre dans deux de ses subdivisions, deux stades différents et successifs de concentration :

1° La concentration maximum, où — à l'exemple des Gastropodes cités plus haut — toutes les paires de centres sont massées côte à côte sur une même face de l'œsophage;

2° Un stade intermédiaire, menant du type normal de système nerveux chez les Lamellibranches, à ce stade extrême ci-dessus.

IV. — Voici, d'ailleurs, ces deux dispositions sommairement décrites, en commençant par cette dernière, la plus ancienne, naturellement, au point de vue phylogénétique :

1° Les deux centres cérébraux, par réduction au minimum des connectifs cérébro-pédieux, sont tout à fait rapprochés des deux centres pédieux correspondants, eux-mêmes accolés l'un à l'autre. Une assez longue commissure cérébrale joint ces deux centres cérébraux; puis, chacun de ceux-ci est uni, par une courte branche de commissure viscérale, au ganglion viscéral correspondant, lui-même juxtaposé à son centre homonome (fig. 2). Cette disposition se rencontre chez les *Lima* sans byssus et à double bouche (exemples : *L. inflata*, *L. Loscombi*, etc.);

2° Les *Lima* à byssus (exemples : *L. squamosa*, *L. excavata*, etc.) n'ont pas seulement les ganglions cérébraux tout à fait voisins aussi des pédieux; mais — exagération

---

les *Lima* à byssus sont dans ce dernier cas et que ceux qui sont dépourvus de byssus sont caractérisés en même temps par la possession de deux orifices buccaux.

Digitized by Google

de la disposition précédente — ces centres cérébraux sont en même temps accolés aux centres viscéraux : la commissure viscérale étant *réduite à rien* et la commissure cérébrale étant devenue excessivement longue (fig. 3).

Comparé à la conformation du système nerveux central des Gastropodes, ce stade correspond ainsi, non pas à ce que montrent les Nudibranches : concentration *supra-œsophagienne*, due vraisemblablement à la conservation des organes sensoriels céphaliques (dorsaux), mais bien à ce qui existe dans les *Ptéropodes Thécosomes* (I, 2° ci-dessus) (1), c'est-à-dire concentration *infra-œsophagienne*, explicable par la rudimentation des organes sensoriels céphaliques chez ces *Ptéropodes* et plus encore chez les Lamellibranches.

Les choses sont donc telles que si les centres cérébraux et pédieux, d'abord tous juxtaposés, avaient émigré *en arrière*, jusqu'à venir finalement en contact avec les ganglions viscéraux demeurés fixes.

Ici, comme dans le cas précédent, ces centres viscéraux sont situés contre le muscle adducteur (unique, c'est-à-dire postérieur); mais, à l'inverse de ce qui se passe dans tous les autres Lamellibranches, la masse viscérale s'y est étendue ventralement et postérieurement, couvrant et cachant ces ganglions, ailleurs simplement recouverts par l'épithélium de la cavité palléale. Il en résulte qu'aucune partie du système nerveux central n'est visible du dehors chez les *Lima*.

---

(1) Avec cette différence que chez ces derniers, c'est sur les ganglions *pédieux* demeurés fixes que s'est opérée cette concentration, tandis qu'ici, c'est essentiellement sur les ganglions viscéraux.

Digitized by Google

Dans cette masse viscérale existe une anse intestinale (unique) qui passe naturellement entre les centres pédieux et les viscéraux. La première disposition (*Lima* sans byssus) montre cette anse sous forme d'une boucle à ample courbure, et dont les deux branches sont bien distantes. Au contraire, dans le second cas (*Lima* à byssus), cette anse est brusquement repliée sur elle-même à son extrémité ventrale et ses deux branches sont étroitement serrées l'une contre l'autre en passant dans l'espace restreint laissé libre entre les centres pédieux et les centres viscéraux (fig. 3, *gp*, *gv*).

V. — On remarquera que les *Lima* sans byssus et à double bouche (c'est-à-dire les *plus* spécialisés à ces deux points de vue) ont le système nerveux le *moins* concentré, — et que, par contre, ce sont les *Lima* à bouche unique et à byssus encore bien développé qui présentent la concentration maximum.

Ce fait montre une fois de plus que l'évolution des divers systèmes d'organes n'est pas nécessairement parallèle et qu'elle peut être souvent indépendante. On comprend ainsi (ce qui étonne parfois des esprits peu familiarisés avec le détail des phénomènes d'évolution et désireux de solutions simplistes) que même les formes absolument les plus primitives dans un groupe déterminé, ne sont pas toujours demeurées uniformément primitives à tous les points de vue et peuvent, dans bien des cas, être hautement différenciées et spécialisées pour ce qui concerne certains organes.

—

Digitized by Google

Le centenaire de la Société géologique de Londres;
par M. Mourlon, membre de l'Académie.

La célébration du centième anniversaire de la fondation de la Société géologique de Londres, la plus ancienne du globe, vient de s'effectuer dans des conditions qui méritent une mention spéciale dans notre *Bulletin*, comme a bien voulu en décider la Classe après le compte rendu verbal que je lui en ai fait en séance du 12 octobre.

Pour que cette manifestation scientifique grandiose se réalisât aussi complètement, il fallait, comme ce fut le cas, que le temps s'y prêtât, afin de permettre l'accomplissement du vaste programme d'excursions organisées dans les localités classiques de la Grande-Bretagne.

Il fallait aussi, comme cela a eu lieu, que le plus grand nombre des Institutions géologiques, même les plus éloignées, répondissent à l'appel du président, Sir Archibald Geikie, l'ancien Directeur général des services géologiques de la Grande-Bretagne et de l'Irlande.

La salle de réception et les dépendances de la Société géologique, si bien aménagées, avec sa belle bibliothèque, au Burlington House, n'étant pas assez vastes pour contenir la grande affluence des invités, la séance solennelle d'ouverture eut lieu à Westminster, le jeudi 26 septembre, dans le grand amphithéâtre de la Société des Ingénieurs civils.

Les délégués groupés sur les gradins, par pays, dans l'ordre alphabétique de ces derniers, vinrent successivement, au centre de l'hémicycle, chacun accompagné de ses collègues nationaux, présenter leur adresse au président.

Après une allocution en français, au nom de l'Au-

Digitized by Google

triche-Hongrie, par l'éminent directeur du Service géologique à Vienne, le docteur Tietze, et une autre par le professeur Don Edwardo Aguirre, au nom de la Confédération Argentine, ce fut le tour de la Belgique, au nom de laquelle je me présentai avec ceux de nos savants compatriotes présents à la séance, MM. Dollo, de Dorlodot et Fourmarier, et m'exprimai dans les termes que voici :

« Délégué par l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique, pour prendre part à la célébration du centenaire de la Société géologique de Londres, dont je m'honore d'être l'un des élus, en qualité de correspondant étranger, je me fais un devoir de lui apporter ici le salut confraternel, non seulement de notre vieille institution, dont la fondation remonte à 1772, mais aussi de tous les géologues belges, comme notre éminent et sympathique président, Sir Archibald Geikie, a bien voulu m'y convier.

» Afin de ne point dépasser les quelques minutes strictement nécessaires accordées au représentant de chaque pays, je me bornerai, s'il est reconnu que l'importance du mouvement scientifique d'un pays ne se mesure pas à l'étendue de son territoire, à exprimer la reconnaissance de notre petite Belgique pour l'œuvre géniale des maîtres en tous pays, qui lui a permis d'inaugurer en quelque sorte les voies nouvelles de la documentation géologique.

» Parmi ces sommités de la science, qui furent les contemporains de notre regretté et vénéré maître d'Omalius d'Halloy, il faut citer en première ligne les William Smith, les Greenough, les Philipps, les De la Bèche, les Buckland, les Sedwic, les Murchison, et tant d'autres à qui l'on doit les principaux types de la géo-

Digitized by Google

logie mondiale et qui figurent avec le plus grand honneur au nombre des fondateurs de la Société géologique de Londres.

» J'ajouterai qu'en parcourant la liste des membres de celle-ci, publiée en novembre 1864 on y voit figurer le nom du fondateur de notre dynastie, Sa Majesté le Roi des Belges Léopold Ier, qui fut élu dès 1831, comme il le fut également à la célèbre et très ancienne Société royale de Londres. On se rappelle que notre Souverain avait épousé en 1814 la Princesse Charlotte, fille unique du Régent et héritier du trône d'Angleterre.

» Qu'il me soit permis maintenant de ne point terminer cette courte allocution sans rappeler qu'antérieurement aux faits historiques qui précèdent, des liens d'autant plus étroits nous unissaient à l'Angleterre, que celle-ci ne fut séparée de nos régions depuis l'apparition de l'homme quaternaire, que par l'arrivée de la mer flandrienne, relativement peu ancienne.

» Et, ce qui n'est peut-être point inutile à noter en l'occurrence, c'est que dans nos formations primaires les plus anciennes, qui ne sont que le prolongement de celles des régions classiques du Devonshire, du pays des Silures et de celui des Cambres, nous retrouvons sous la forme d'arkoses ce que l'on considère maintenant en Belgique comme constituant des déjections d'anciens volcans de l'Angleterre à ces périodes reculées. Et ce sont précisément ces volcans que notre illustre président nous a si bien fait connaître par les remarquables travaux qui suffiraient à eux seuls à justifier la place si honorable qui lui est dévolue dans cette circonstance solennelle. »

Après les délégués de la Belgique vinrent ceux des autres pays, parmi lesquels je citerai, pour le Danemark, le professeur Ussing et le docteur Steenstrup; pour l'É-

Digitized by Google

gypte, le directeur de son Service géologique, le capitaine Lyons; pour la France, MM. Gosselet, de Lapparent, Barrois, Dollfus, Lacroix, Haug, Vélain, Fallot, Bigot, Termier, Boule, Carez, de Marguerie, Lemoine, Thévenin; pour l'Empire germanique, MM. Zirkel, Credner, Steinmann, Frech, Jaekel, Rothpletz, Beck, Penck; pour la Grèce, le professeur Skouphos; pour la Hollande, MM. Wichmann, Dubois, Molengraaf et Van der Gracht; pour l'Italie, le professeur Giuseppe de Lorenzo; pour le Japon, le professeur Omori; pour le Mexique, M. Aguilera; pour la Norvège, MM. Brögger, Reusch et Kolderup; pour le Portugal, le professeur Wenceslau de Lima; pour la Russie, MM. Tchernyshew, Pavlow, Loewinson-Lessing, Sederholm; pour la Suède, MM. Nathorst, Sjögren, Moberg, Anderson; pour la Suisse, MM. Heim et Baltzer; enfin, les délégués des États-Unis d'Amérique étaient fort nombreux et les colonies et dépendances britanniques du Canada, des Indes, de l'Afrique du Sud, de l'Australie et de la Nouvelle-Zélande comptaient chacune plusieurs représentants distingués.

Si l'on ajoute à l'énumération fort écourtée qui précède, les délégués de toutes les universités et sociétés scientifiques du Royaume-Uni, on comprendra combien la manifestation fut imposante, tant par le nombre que par la qualité de ceux qui y prirent part.

L'après-midi de jeudi a été consacré à l'adresse du président, dont le sujet était : *L'état de la géologie à l'époque de la fondation de la Société géologique*, mais que seuls auront pu apprécier à toute sa valeur les initiés à la langue anglaise.

Le soir, tous les participants aux réunions de la journée se trouvèrent réunis en un banquet officiel qu'il y a lieu de rappeler ici, ne fût-ce que pour constater que la

Digitized by Google

place d'honneur, à la droite du président, y était réservée à celui de nos associés qui, par ses brillantes découvertes dans le Nord de la France et en Belgique, s'est acquis un véritable droit de cité chez nous : j'ai nommé l'éminent professeur Gosselet, de la Faculté des sciences de Lille.

Pourquoi ne rappellerais-je pas aussi que parmi les seize toasts annoncés au programme, sur lequel figuraient les portraits du président actuel et de celui d'il y a cent ans, le célèbre Greenough, il convient d'accorder une mention spéciale à l'allocution d'un autre de nos associés, le professeur de Lapparent, de Paris, qui avait assumé la tâche de rendre un juste et légitime hommage à la Société géologique de Londres et qui s'en est acquitté avec cette éloquence dont il semble avoir le secret?

Tout en m'associant pleinement aux paroles si élogieuses du savant historien des sciences géologiques et à toutes celles qui ont rendu hommage aux fondateurs de ces sciences, j'ose espérer ne point avoir dépassé les limites d'une légitime revendication en invoquant, comme je l'ai fait dans l'allocution reproduite ci-dessus, le souvenir de notre compatriote d'Omalius d'Halloy, l'illustre élève du grand minéralogiste Haüy.

On ne saurait oublier, en effet, que son *Essai sur la géologie du Nord de la France* remonte à 1808, tandis que l'ouvrage de William Smith (1) n'a paru que neuf ans

(1) William Smith, civil engineer and mineral surveyor. *Stratigraphical system of organized fossils with reference to the specimens of the original geological collection in the British Museum explaining their state of preservation and their use in identifying the British State.* — London, E. Williams, 1817, 118 pages.

Digitized by Google

plus tard, en 1817, bien qu'un prospectus imprimé à Mitford, près Bath, se rapportant au dit ouvrage, et qui accompagne l'exemplaire qu'il m'a été donné de consulter à la bibliothèque de la Société géologique de Londres, porte la date de juin 1801. Cela n'enlève rien au mérite du savant précurseur anglais, dont il m'a été donné d'admirer à la bibliothèque déjà mentionnée les belles cartes détaillées de l'Angleterre, dont la première, celle de Norfolk, a paru en 1819 et la dernière en 1824.

Mais la conclusion qui semble pouvoir être tirée des quelques considérations qui précèdent, c'est que plusieurs génies ont concouru simultanément à la création d'une nouvelle science, ou tout au moins à la réalisation de cet immense progrès consistant à faire entrer la géologie dans la voie rationnelle et vraiment scientifique.

Les journées de vendredi, samedi et dimanche ont été consacrées, de même que celles qui ont précédé la manifestation, à des excursions géologiques dirigées par les maîtres de la science anglaise, ainsi qu'à la visite des Musées sous la conduite d'éminents spécialistes.

Enfin, pour terminer cette fête mémorable, les invités se sont partagés entre les Universités d'Oxford et de Cambridge, qui laisseront un souvenir ineffaçable à ceux qui ont été les hôtes de ces vieilles institutions. Celles-ci, tout en marchant dans la voie du progrès, ont conservé les aspects les plus moyenâgeux. Je fais surtout allusion ici à ce qui concerne Oxford, n'ayant pu me rendre à Cambridge, où notre compatriote M. Dollo fut proclamé Docteur *honoris causa*, probablement avec la même pompe traditionnelle que celle dont je fus témoin, à l'Université concurrente, en faveur d'autres géologues : MM. Zirkel, Reusch, Lacroix, Heim, Penck et Charles

Digitized by Google

Barrois, qui occupe aujourd'hui, à Lille, la chaire illustrée par son maître J. Gosselet.

L'hospitalité que nous reçûmes à Oxford fut des plus courtoises, et plusieurs délégués, au nombre desquels je me trouvais, furent, durant tout leur séjour, les hôtes de M. le professeur Sollas, à l'University College. C'est dans le somptueux édifice de celui-ci qu'eut lieu le banquet officiel présidé par M. Warren, le vice-chancelier de l'Université, qui voulut bien, dans un speech court et brillant, faire l'éloge de notre Service géologique et remercier tout particulièrement son directeur pour l accueil fait récemment aux étudiants de l'Université d'Oxford, à l'occasion de leur dernière excursion en Belgique.

En résumé, on peut dire que la manifestation à laquelle nous avons été conviés à prendre part, tant à Londres qu'à Oxford et à Cambridge, a été un grand succès. Et, comme j'eus l'occasion de le proclamer à l'issue de l'une des excursions, celle dirigée par le professeur Whitaker, à Caterham, Godstone et Tillburstown, en remerciant, au nom des étrangers, cet éminent géologue, la célébration du centenaire de la Société géologique de Londres n'a pas eu seulement pour effet de marquer une date mémorable dans les annales de la géologie. Elle aura servi aussi à resserrer les liens de bonne confraternité et d'entente qui deviennent de plus en plus indispensables entre les géologues pour leur permettre de défendre leurs intérêts scientifiques et de donner aux sciences géologiques tous les développements qu'elles comportent.

—

Digitized by Google

Un nuovo elminto della Gallinula chloropus, *anatomia e biologia;* pel Dr Pasquale Mola.

In una *Gallinula chloropus*, catturata nella campagna sarda presso Scala di Ciocca, ho trovato nell' intestino alcuni parassiti, cestodi, che piu' oltre descrivo.

Per venire sulle tracce della loro biologia ho raccolto le sostanze che ingombravano l'apparato digerente dell' uccello e ho riscontrato : che frammisto alle sostanze vegetali si trovavano in abbondanza quelle animali; e nel ventriglio, in ispecial modo, una massa grigiastra in mezzo a una poltiglia verdognola ne occupava tutta la cavità.

Questa massa era costituita per la maggior parte da gusci di molluschi, conchiglie, ridotti chi in minuti detriti e chi abbastanza integri da poter caratterizzare la specie a cui la conchiglia potesse appartenere.

Le specie di molluschi che ho potuto caratterizzare sono : la *Cyclostoma elegans*, e tre *Helix*, *barbara*, *pisana* e *apicina*; altre specie di *Helix* mi è stato impossibile specificarle, essendo stati ridotte in minutissimi detriti.

Fo noto pertanto che tutte le dette specie sono comunissime nel Sassarese e quindi di facile cattura dall' uccello anzidetto.

Alcuni moncherini del *Cyclostoma elegans*, attaccati ancora ai loro gusci, ho voluto diligentemente esaminarli; e infatti nello stomaco di uno di questi, il più ben conservato, ho trovato molte uova di cestodi e con entro la relativa larva esacanta. Nè mi è dato però riscontrare nessun cisticercoide.

Digitized by Google

Ricerche accurate ho fatto in segnito in molluschi della località dove fu catturata la *Gallinula chloropus*, Scala di Ciocca; ma tutte riuscirono infruttuose.

Le uova trovate nello stomaco del *Cyclostoma elegans* sono ellissoidali, con un diametro maggiore di mm. 0,065 e uno minore di mm. 0,049. Il guscio delle uova, involgente la larva, non è tanto spesso; internamente presenta un sottilissimo strato, che si colora di più di quello medio, il quale è di uno spessore maggiore ed è quello che occupa tutto lo spessore del guscio. Questo presenta piccolissime punteggiature oscure, granuli, in mezzo alla sua massa fondamentale.

La larva segue la forma del guscio, essa presenta 6 uncini appaiati ai tre estremi degli assi; due coppie agli estremi dell'asse minore e una a quello maggiore. La forma di tali uncini è la solita delle altre larve di tenie; solo essi sono abbastanza lunghi. La massa embrionale è finamente granulosa, ciò che si osserva bene con le colorazioni da me fatte con carminio allumico e con le ematossiline (fig. 5).

Queste uova, paragonate a quelle che si trovano nell' utero, si presentano con uno stato più avanzato e con la riduzione del guscio, ciò che io l'ho rilevato dalla mancanza dello strato, esterno, il quale bene si colora nelle uova intra-uterine; ciò forse dipenda dai succhi che si trovano nello stomaco del mollusco.

La presenza di tali uova nello stomaco del *Cyclostoma* prova che il mollusco sia l'ospitatore intermedio della tenia in esame.

Ulteriori ricerche, che mi riserberò di fare, potranno darci la presenza del cisticercoide nel mollusco, il quale

Digitized by Google

allo stato attuale di cattura, forse, aveva di poco ingerite le uova della tenia.

Da quanto innanzi ho esposto, si può stabilire fin d'ora che il ciclo evolutivo della *Taenia Marchali* si compie tra il *Cyclostoma elegans* e la *Gallinula chloropus*.

Come minimo tributo di alta stima e affetto al prof. cavaliere *E. Marchal*, che mi ha permesso la pubblicazione di tale nota nel Bollettino dell' Accademia Reale del Belgio, dedicherò la specie in esame, proponendo, come nome specifico, quello di *Taenia Marchali*.

Taenia Marchali n. sp.

Forma esterna.

Gli esemplari di questa piccola tenia da me posseduti misurano in lunghezza mm. 35; lo strobilo quasi filiforme da un capo va in senso distale gradatamente allargandosi e appiattendosi.

La scolice è piccolo, conico, all'apice del quale v' è un cucuzzolo crateriforme. Le 4 ventose piuttosto grandi e orbicolari, sono situate ai lati dello scolice e ravvicinate di più verso le due facce dello strobilo. Una proboscide esertile, alquanto lunga, cilindrica, armata da una corona di uncini, tutti uguali, trovasi all'apice dello scolice. Il numero degli uncini non è possibile determinarlo, stante la loro caducità, la loro forma è quella rappresentata dalla fig. 3 : una lama piccola, ricurva e terminante a punta, e un manico grande circa i $^2/_3$ di tutta la lunghezza con l'estremo curvo. Un mammelloncino nella concavità della curva dell' uncino separa il manico dalla lama.

Gli uncini si trovano radialmente all' estremo della

Digitized by Google

proboscide con la punta in fuori, in modo che nella proboscide invaginata essi costituiscono una corona di spine all' apice di essa. La proboscide svaginandosi fa deformare un poco lo scolice, sollevando di molto il cucuzzolo; e questo perchè lo svaginarsi di questa non avviene a guisa di dito di guanto; ma bensì col protrarsi in fuori dallo scolice.

Le figure 1 e 2 mostrano gli aspetti che lo scolice piglia; esse sono state ricavate da due esemplari colorati col paracarminio e compressi.

Nessuna traccia di armatura si trova sul cercine delle ventose.

Un collo breve segue allo scolice, lungo circa mm. 1, il suo diametro non differisce di molto nè dalla parte anteriore dello strobilo, nè dallo scolice.

Le proglottidi giovanissime, che seguono il collo, sono bene accennate, sia con una netta demarcata linea traversa e sia con una specie di campanatura ai lati dello strobilo. Esse sono più larghe che lunghe, man mano poi che si va verso la parte distale le proglottidi incominciano a divenire più lunghe, fino a che la larghezza vien superata dalla lunghezza.

Caratteristica è il modo come queste proglottidi si trovano attacate le une alle altre; esse somigliano ad una catena d'imbuti conici. La campanatura ben pronunziata di ciascuna proglottide copre l'orlo di quella immediatamente susseguente, e in alcune arriva a coprire quasi l'apertura atriale. Lungo i margini delle proglottidi stanno le aperture genitali, che sono irregolarmente alterne. Nè ho trovato proglottidi staccantesi dalla catena; solo posso asserire, che le ultime proglottidi degli esemplari da me posseduti ci hanno la campanatura

Digitized by Google

floccida. Ciò fa supporre, che la proglottide distaccatasi ha lasciato quello stato di floccidezza alla campanatura della proglottide antecedente.

Il numero delle proglottidi negl'individui studiati è abbastanza considerevole; ma questo numero può variare non avendo io potuto osservare, come innanzi ha detto, la proglottide terminale.

Organi genitali.

Le proglottidi giovanissime ci danno già l'abbozzo degli organi genitali. Pene con la relativa tasca e vagina sono i primi a notarsi; la colorazione più intensa nei preparati *in toto* li fa bene distinguere nella massa generale delle proglottidi.

Gli organi genitali sono contenuti nella zona centrale tra i dotti escretori; tranne la tasca del pene e la vagina che si trovano in fuori.

Le aperture genitali, situate verso il quarto anteriore di ciascuna proglottide, sboccano insieme, la maschile in alto e la femminile immediatemente al dissotto, nel fondo di un atrio o cloaca genitale, che si apre all' esterno per una strettissima apertura arrotondata, provista di cercine muscolare ben pronunziato.

Organi maschili.

I testicoli ascendono al numero di 50 a 60, e occupano la metà posteriore della zona centrale della proglottide. La forma è sferica e sono piuttosto voluminosi.

Ciascun testicolo è formato da un involucro esterno,

Digitized by Google

sottile e ialino, e da cellule formatrici degli elementi spermatici; che nei segmenti avanzati si osservano ammassi di spermatozoi uniti a residui di protóplasma non differenziato.

Da ciascun testicolo ha origine un canalino efferente, che si unisce a quello del testicolo contiguo, in un canalino di maggior diametro, il quale a sua volta puó confluire con un canalicolo omologo, formandone uno più grosso, che sbocca nel deferente, che à formato dal confluire dei varî efferenti più o meno grossi.

Il deferente, dopo la sua definitiva formazione del confluire degli efferenti, risale verso la parte anteriore della proglottide, con un percorso poca flessuoso; e passando ventralmente agli organi femminili si porta verso il margine anteriore della proglottide. Ivi all' altezza della tasca del pene si attorciglia con molte sinuosità da dare l'aspetto di gomitolo, che a debole ingrandimento sembra costituito da una massa unica. Poscia dopo questo tortuosissimo percorso si dirige quasi orizzontalmente verso il margine laterale della proglottide, e, attraversando tra i dotti escretori, penetra nella tasca del pene; in questa diviene dotto eiaculatore, l'attraversa tutta con piccole e turgide anse e va a sboccare all' apice del pene.

In tutti i preparati non mi è dato osservare il pene svaginato, solo posso asserire che è cilindrico e di piccole dimensioni, come si osserva nella sua tasca. Questa è piccola e piriforme, capace di accogliere il pene quando questo è invaginato, e le numerose anse del dotto eiaculatore; le sue pareti sono costituite da un sottile strato di parenchima più ispessito di quello circostante.

Le numerose circonvoluzioni descritte dal deferente

Digitized by Google

prima di penetrare nella tasca del pene vengono a supplire la mancanza della vescicola seminale, tanto più che il deferente l'ho trovato ripieno di spermatozoi.

Organi femminili.

Nella metà anteriore, in senso obliquo, giace l'ovario che occupa tutto lo spessore del parenchima. Esso è formato da due ali, arrotondate, disposte una, superiormente, nella linea mediana e più grande; l'altra inferiormente e verso il margine di sbocco; congiunte tra loro da un sottile ponte ovarico mediano (collettore ovarico).

L'ovario è costituito da cellule grosse, sferoidali e nucleate, involte da un sottile strato, il quale si modella su tutta la massa ovarica che involge. Verso la linea mediale delle due masse ovariche si va man mano restrigendo fino a ridursi in dotto e costituire il collettore ovarico. Da questo à inizio l'ovidotto che si dirige posteriormente, e obliquo verso la linea mediana; ove a breve distanza del suo percorso ripiega ad ansa e risale a formare l'utero.

L'ovidotto riceve a brevissima distanza del suo inizio lo sbocco della vagina, e, in corrispondenza dell' ansa, lo sbocco del vitello-dutto.

Il suo calibro è identico in tutto il suo percorso; solo dopo l'ansa che esso fa, si scorge un lieve regonfiamento (ootipo) in volto a guisa di manicotto da numerose cellule claviformi, glandole del guscio.

La piccola massa glandolare si osserva bene nelle preparazioni *in toto*, essa è situata tra le masse ovariche, lateralmente, e il vitellogeno, inferiormente. Le cellule

Digitized by Google

glandolari del guscio presentano nella parte slargata, distale, un nucleo circolare e in quella affusolata la sostanza protoplasmatica ; il tutto involto da un esilissima membrana, che le dà la forma anzidetta.

Nel centro della proglottide e posteriormente all' ovario si trova il vitellogeno, costituito da ma massa reniforme nel mezzo della quale parte un dottolino brevissimo, che si dirige anteriormente e sbocca nel punto innanzi detto.

Le cellule costituenti la massa vitellina sono più piccole di quelle ovariche e anche esse sferiche, involte da una membrana sottilissima modellata sulla forma, che le cellule del vitellogeno pigliano ammassandosi.

L'utero, nelle proglottidi giovani, è costituito da un breve tubo cilindrico inviluppato da numerosissime cellule poligonali. Nelle proglottidi mature esso occupa tutto lo strato mediano e componesi di una vasta cavità imperfettamente suddivisa in numerose e piccole cellette. Queste cellette sono constituite da tessuto parenchimatoso di aspetto fribrillare, con nuclei sparsi quà e là in punti non determinati; in esse si trovano le uova, perciò la grandezza dipende dalla quantità delle uova con le larve esacante, e possono contenere da uno a sei uova, che contengono.

Le uova sono più piccole di quelle descritte innanzi, a cui io mi riporto. Solo dirò che le uova intra-uterine presentano il guscio più-spesso di quelle; e, oltre ai due strati innanzi detto, un altro strato esterno sottile, che si colora di più di quello medio, ne costituisce la teca ovarica. La larva interna è in uno stadio meno avanzato di quella innanzi detto.

Digitized by Google

La vagina si origina dall' ovidotto nel punto anzicennato : con percorso poco sinuoso si volge verso il margine laterale, in senso quasi transversale; percorre inferiormente la tasca del pene e sbocca al disotto di essa, dorsalmente in fondo dell' atrio genitale. Il calibro è quasi uniforme in tutto il suo percorso, solo verso il suo inizio presenta uno slargamento ampolliforme, *receptaculum seminis*, ripieno di spermatozoi nelle proglottidi giovani.

Nervi e dotti escretori.

Dalla commessura prendono origine i due cordoni nervosi laterali principali, i quali percorrono lungo tutto lo strobilo. Essi si trovano nella massa parenchimatica tra i due dotti escretori, ventrale e dorsale, verso il lato esterno.

Tali cordoni nervosi non presentano diramazioni di sorta. Diramazioni nervose si riscontrano nello scolice, le quali, originandosi dalla commessura, si portano alle ventose e alla tromba, ivi si mettono in rapporto con gli elementi muscolari di tali organi.

Il sistema escretore è molto complicato nello scolice; nello strobilo è costituito da due coppie laterali di canali longitudinali, che decorrono paralleli nel piano mediano. In ciascuna coppia il canale anteriore (ventrale) ha un calibro quadruplo di quello posteriore (dorsale). Dottolini trasversi si distaccano dai dotti longitudinali principali, ramificati e anostomizzati tra loro; sì da formare in ciascuna proglottide un intreccio o rete molto serrata.

Due dei dottolini traversi, quelli che si trovano infe-

Digitized by Google

riormente a ciascuna proglottide sono di calibro maggiore, essi vanno da un lato all' altro mettendo i due dotti longitudinali, ventrali coi ventrali, e dorsali coi dorsali.

Struttura delle pareti del corpo.

L'aspetto della cuticula esterna in tutti i miei preparati è stato quello di uno strato di rivestimento uniforme e continuo a faccia esterna liscia.

Se si prende a considerare una sezione trasversa, si osserva che il tegumento della *Taenia Marchali* (ectoderma) è costituita di due strati; uno esterno, cuticula, l'altro interno, membrana basale.

L'esterno è di un forte spessore e assume un colorito assai pallido con tutti i mezzi di fissazione e colorazione usati, nè mostra struttura apprezzabile; l'interno è più sottile e si colora intensamente con l'ematossilina.

Al disotto della membrana basale si osserva lo strato sottocuticulare, il quale risulta di cellule allungate, affusolate, poste le une vicine alle altre, come una pallizzata. Queste cellule sono abbastanza grandi e provviste di nucleo che occupa la loro parte centrale.

Ciascuna cellula spicca due soli prolungamenti : uno dalla parte del parenchima, che va a disperdersi nella massa parenchimatica della proglottide; l'altro, rivolto verso l'ectoderma, attraversa il sacco muscolare cutaneo e raggiunge la membrana basale, alla quale va ad attaccarsi.

Il sacco muscolare cutaneo è costituito da uno strato esterno, sottile, di fibre circolari e da uno interno, spesso di fibre longitudinali, disposte ortogonalmente alle

Digitized by Google

prime. Un altro sistema di fibre longitudinali, formanti uno strato abbastanza spesso a fibre grosse e robuste, si osserva al disotto del sacco muscolore propriamente detto.

La muscolatura dorso-ventrale è anche essa bene sviluppata, fibre muscolari dorso-ventrali, sfioccandosi, s'insinuano tra le fibre dei fasci profondi del sacco mascolare cutaneo e vanno a terminarsi sotto la membrana basale.

*
* *

La caratteristica forma della proboscide e l'armatura di questa; l'aspetto generale dello scolice e dello strobilo; la disposizione degli organi genitali, nonchè il ciclo evolutivo e l'*habitat*, non trovano riscontro nelle tenie fin ora studiate e descritte.

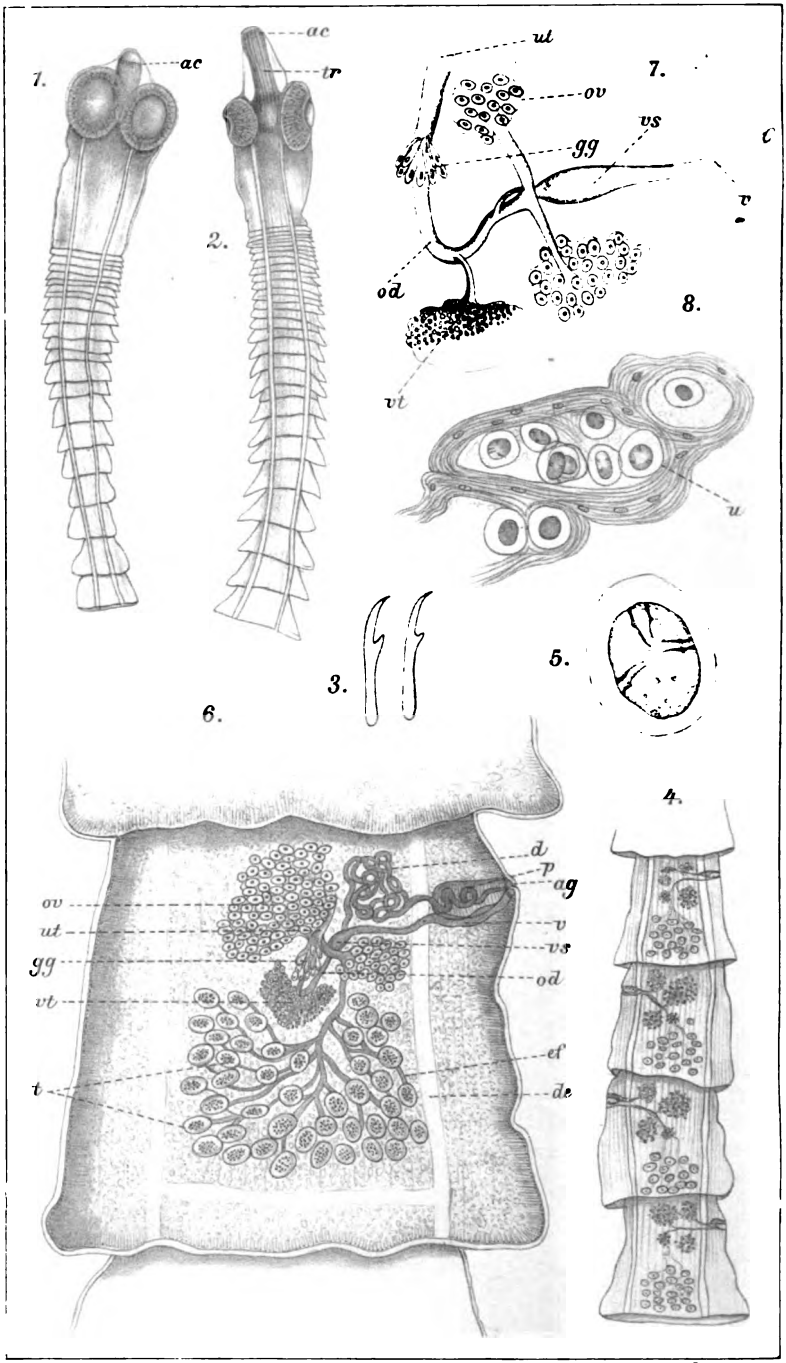
Per l'*habitat* il van Beneden nella sua : *Mémoire sur les vers intestinaux*, ha descritto una tenia, *Taenia gallinulae*, con la tromba armata di uncini, trovata nella *Gallinula chloropus;* ma dalla descrizione risultano caratteri che non hanno confronti con la tenia in esame. Prima (1803) Paula-Schrank nella *Fauna boica* ci dà i caratteri della T. *lateralis*, trovata in una *Gallinula* (sp.?); ma questa tenia non presenta per nulla i caratteri della nuova tenia trovata nella *Gallinula chloropus*.

Esaminate varie tenie di uccelli, catturati nella Sardegna, e di cui altrove mi sono occupato, non ho riscontrato i caratteri specifici della specie in esame.

Onde io credo che bene si possa considerare, come una nuova specie, la tenia descritta.

Digitized by Google

Digitized by Google



Taenia Marchali n. sp.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIA.

1798-1803. Paula-Schrank, Fr. v. — *Fauna boica durchgedachte Geschichte der in Baiern einheimischen und zahmen Thiere.* 3 Bde. Nürnb., Ingolstadt und Landshut, 1798-1803.

1858. Van Beneden (P.-J.). — *Mémoire sur les vers intestinaux.* Paris, 1858, 376 pages. 4° avec XXVII pl. (Suppl. aux Comptes rendus de l'Acad. des sciences a Paris.)

1878. von Linstow, O. — *Compendium der Helminthologie.* Hannover.

1878. von Linstow, O. — *Nachtrag* (1878-1889). Hannover.

1900. Braun, M. — *Braun's Klassen und Ordungen des Thierreichs.* Würmer, Cestoda. Leipzig (1894-1900).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA.

Lettere comuni a tutte le figure : *ac*, aculei; *ag*, atrio genitale; *d*, deferenti; *de*, canali escretori; *ef*, efferenti; *gg*, glandole del guscio; *od*, ovidotto; *ot*, ootipo; *ov*, ovario; *p*, pene; *t*, testicoli; *tp*, tasca del pene; *tr*, tromba; *u*, uova; *ut*, utero; *v*, vagina; *vs*, vescicola seminale; *vt*, vitellogeno.

Fig. 1. — Scolice della *Taenia Marchali*, molto in-grandito, da un preparato in glicerina un poco compresso × 20.

Fig. 2. — Scolice della stessa con la tromba svaginata × 20.

Fig. 3. — Uncini dell'armatura della tromba × 1000.

Digitized by Google

Fig. 4. — Proglottidi della catena × 40.

Fig. 5. — Uovo con larva esacanta × 540.

Fig. 6. — Una proglottide della catena, vista dal dorso, da una preparazione in toto per compressione × 104.

Fig. 7. — Figura schematica, ricostruita da sezioni, per dimostrare i rapporti reciproci degli organi genitali femminili.

Fig. 8. — Sezione longitudinale di proglottide matura che lascia vedere le cellete uterine con entro le uova × 120.

—

Note sur une transformation géométrique;
par L. Godeaux, étudiant à l'Université de Liége.

La transformation que nous allons définir ressemble beaucoup à celles étudiées par MM. Saltel (*), Le Paige (**) et F. Deruyts (***).

Nous espérons pouvoir énoncer bientôt des propriétés plus nombreuses de cette transformation.

1. Soient, dans un plan, huit points A_1, A_2, ... A_8. Par ces points, il passe une ∞^1 de cubiques planes. Je désigne par A_9 le neuvième point commun à ces cubiques. Je prends les points A_1, A_2, A_3, A_4 comme base d'un faisceau de coniques.

(*) *Mém. in-8° de l'Acad roy de Belgique,* t. XII, 1870.

(**) *Bull de l'Acad. roy de Belgique* (3), t. III et t. IV, 1882.

(***) *Mémoires de la Société royale des sciences de Liége* (2), t. XIV, 1888.

Digitized by Google

Par un point P, distinct des neuf points A, on peut faire passer une seule cubique et une seule conique. Ces courbes ont encore en commun, outre les points A_1, A_2, A_3, A_4, un point P'. On obtient donc une transformation [P, P'].

Recherchons l'ordre de la transformée d'une droite Δ qui est supposée n'avoir aucune relation avec les données.

Par un point D d'une droite quelconque d, faisons passer une cubique du faisceau. Cette cubique marque sur la droite Δ trois points. Par ces points, faisons passer des coniques du faisceau donné. Ces courbes marquent sur la droite d six points D'. Inversement, à un point D' correspondent six points D. Si l'on remarque que le point (Δ, d) présente une coïncidence dans la correspondance (D, D'], on en conclura que la transformée de Δ est une courbe c_{11} d'ordre onze.

2. Soient B_1, B_2 les points où la conique déterminée par les points A_1, A_2, A_3, A_4 et A_5 rencontre la droite Δ. Par définition, le point A_5 correspond à la fois aux points B_1, B_2. On voit donc que les points A_5, A_6, A_7, A_8, A_9 sont des points doubles de la courbe c_{11}.

Soit C_1 un point de la droite Δ en ligne droite avec les points A_1 et A_2, par exemple. La conique passant par le point C_1 dégénère en deux droites et le point correspondant à C_1 se trouve sur la droite $A_3 A_4$.

Prenons sur la droite $A_3 A_4$ un point autre que le correspondant de C_1 et que les points A_3, A_4. Le point cor-

Digitized by Google

respondant se trouve évidemment sur la droite $A_1 A_2$ et ne se confond pas avec C_1.

On peut en conclure que les points A_1, A_2, A_3 et A_4 sont des points quintuples de la courbe c_{11}.

3. Recherchons le lieu des points doubles de la transformation, c'est-à-dire le lieu des points de contact des cubiques et des coniques tangentes.

La droite Δ a onze points communs avec sa transformée c_{11}.

Parmi ces onze points se trouvent des points doubles de la transformation et des couples de points tels que la conique et la cubique passant par un de ces points passent également par le second.

Le nombre de ces couples est facile à calculer. Les cubiques du faisceau marquent sur Δ une I_1^5, les coniques une I_1^2.

Ces deux involutions ont deux couples communs (théorème de M. Le Paige); il en résulte que dans les onze points de c_{11} situés sur le Δ, il y a cinq points doubles de la transformation. Le lieu cherché est dans une courbe du cinquième ordre c_5.

Cette courbe passe évidemment par les points A_5, ... A_9.

Les points A_1, ... A_4 sont des points singuliers tels qu'il y a une infinité de contacts.

Mons, 17 mai 1907.

—

Digitized by Google

Sur la conductibilité des mélanges gazeux au moment de leur explosion; par R. De Muynck, professeur à l'Université de Louvain.

Un mélange de deux gaz qui peuvent se combiner par explosion présente-t-il, au moment de l'explosion, une conductibilité électrique? Dans l'affirmative, quels sont les caractères de cette conductibilité? Est-elle à rapprocher de celle des flammes ordinaires, notamment est-elle, comme dans celles-ci, unipolaire et causée principalement (*) par l'élévation de température?

Antérieurement à toute expérience, on peut prévoir que l'onde explosive présentera une certaine conductibilité, car elle n'est en somme qu'une flamme de courte durée et de température élevée, et l'on sait (**) que les flammes chaudes conduisent l'électricité.

Cette prévision a été confirmée pour le mélange détonant d'hydrogène et d'oxygène auquel on a trouvé, au moment de l'explosion, une conductibilité notable.

Toutefois l'argument qu'on peut tirer de là n'est guère probant : en effet, il y a dans ce cas formation d'eau, et l'on pourrait à la rigueur attribuer à cette circonstance une partie, sinon toute la conductibilité de la flamme, ou tout au moins soupçonner que les caractères

---

(*) J. Stark, *Die Elektrizität in Gasen,* p. 464 (dans Winkelmann Handbuch der Physik, Band IV : Elektrizität und Magnetismus).

(**) J.-J. Thomson, *Conduction of electricity through gases.* 1903, p. 193.

Digitized by Google

de cette conductibilité sont altérés par la présence de la vapeur d'eau.

On est donc tout naturellement amené à s'adresser aux explosions sans formation d'eau, parmi lesquelles celle d'un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone est une des plus faciles à réaliser.

Cette étude, jusqu'à présent, n'a été qu'ébauchée. M. A. de Hemptinne (*) constata que l'explosion de ce mélange conduit l'électricité, et ce résultat fut confirmé par Braun (**), mais leurs recherches ne furent pas poussées plus loin. Nous nous sommes proposé d'étudier de plus près cette conductibilité, et nous avons réussi à lui trouver quelques caractères qui ne semblent pas dépourvus d'intérêt.

Dispositif.

L'explosion était produite à l'intérieur d'un tube cylindrique en laiton, doré intérieurement, ayant une longueur de 243 millimètres et un diamètre intérieur de 19 millimètres (fig. 1).

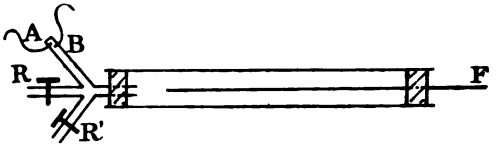


Fig. 1.

Ce tube était fermé à ses extrémités par deux bouchons

(*) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, *12*, p. 264, 1893.
(**) *Ibid.*, *13*, p. 158, 1894.

Digitized by Google

en caoutchouc. Un de ces bouchons était traversé par un tube en verre qui établissait une communication entre l'intérieur du cylindre en laiton et trois autres tubes en verre : dans le premier, fermé à un bout, étaient soudés deux fils de platine A et B, entre lesquels, pour amorcer l'explosion, on faisait jaillir l'étincelle du secondaire d'une bobine de Ruhmkorff; les deux autres tubes, munis de robinets R et R′, conduisaient, l'un à une trompe à eau, l'autre à une grande cloche en verre renversée sur de l'acide sulfurique concentré, pouvant contenir une provision assez considérable de mélange explosif. Le bouchon en caoutchouc qui fermait l'autre extrémité du tube en laiton était traversé par un fil F de cuivre doré, de $3^{mm}25$ de diamètre, isolé à l'ébonite, et qui occupait à peu près l'axe du cylindre de laiton, sur une longueur de 196 millimètres.

Ce fil était relié à un pôle d'une batterie de petits éléments de charge d'électromètre, permettant d'obtenir une force électromotrice de 0 à 250 volts; l'autre pôle de cette batterie était en communication avec le tube en laiton lui-même, qui reposait sur un morceau de paraffine (fig. 2).

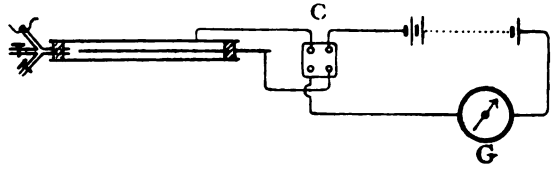


Fig. 2.

Un galvanomètre G, intercalé sur le trajet, était momentanément dévié toutes les fois qu'une explosion se produisait, indiquant ainsi que l'espace entre le fil

Digitized by Google

axial et le tube cylindrique était devenu conducteur au moment de l'explosion. Ce galvanomètre était du type ordinaire Deprez d'Arsonval (construction Siemens). Sa sensibilité, en courant continu, était de $4,4.10^{-11}$ ampères, pour une division de l'échelle.

Un commutateur C permettait de renverser le sens du courant, de manière à mettre le fil axial tantôt au pôle positif, tantôt au pôle négatif de la batterie de charge. Le galvanomètre, placé entre le commutateur et la batterie, était traversé toujours dans le même sens.

Comme le voltage de la batterie de charge variait quelque peu, surtout après un courant un peu intense, on le contrôlait à l'électromètre avant chaque expérience.

Résultats.

Avant de donner le détail des résultats numériques, il convient de noter l'irrégularité présentée par l'explosion elle-même, constatée d'ailleurs par tous les expérimentateurs. L'explosion, dans des circonstances déterminées, ne se produit pas toutes les fois qu'on s'y attendrait, et avec l'intensité qu'elle devrait avoir d'après des expériences antérieures. Quelquefois elle est amorcée dans le tube latéral, mais ne se propage pas jusqu'à l'intérieur du cylindre en laiton. Sans doute, ces irrégularités doivent être mises sur le compte du défaut d'homogénéité du mélange, du refroidissement dans le tube latéral d'amorçage, etc. Il semble aussi qu'il faille tenir compte ici des observations de Dixon (*) et autres, qui consta-

(*) *Philos. Transactions of the Royal Society of London*, **175**, p. 617. 1884.

Digitized by Google

tèrent que la siccité du mélange contrarie la propagation de l'explosion. Dans le même ordre d'idées, on constatait facilement qu'une élévation de température du tube en laiton, inférieure à 100°, favorisait la production de l'explosion.

Ces diverses circonstances n'ont pas été étudiées de plus près, car on se proposait uniquement, étant donnée une explosion à une pression déterminée, de mesurer sa conductibilité électrique sous un voltage donné.

Comme, d'autre part, on ne voit pas le moyen d'éviter ces irrégularités, on ne pouvait guère se flatter d'obtenir des déviations galvanométriques bien concordantes. Nous fûmes d'autant plus agréablement surpris de constater que, malgré des écarts notables des chiffres obtenus, il se dégage nettement de ceux-ci des relations et des lois qui peuvent jeter une certaine lumière sur le phénomène de la conductibilité de la flamme explosive.

Dans ce qui suit nous désignons par :

p la pression, exprimée en millimètres, sous laquelle le mélange a fait explosion;

v le voltage de la batterie de charge reliée au tube en laiton par un des pôles, au fil axial par l'autre;

d (fil +) et d (fil —) les déviations, en millimètres de l'échelle, observées lorsque le fil axial était relié au pôle positif ou au pôle négatif de la batterie.

Les chiffres sont donnés selon l'ordre dans lequel ils ont été obtenus : on peut mieux suivre ainsi des variations inexpliquées de la conductibilité, augmentations ou surtout diminutions graduelles, qui se sont manifestées dans certaines séries de mesures. Nous donnons successivement la composition de divers mélanges, et les conductibilités observées.

Digitized by Google

Les petits traits horizontaux, dans certaines colonnes de chiffres, indiquent simplement que l'expérience correspondante, pour un motif ou l'autre, n'a pas été faite.

Mélange de CO et d'air.

Premier mélange (1 vol. CO, 2 vol. air).

L'explosion seule, en l'absence de la batterie, donne une déviation de 10 millimètres; avec la batterie, on obtient les résultats suivants :

p.	*v*.	*d* (fil +).	*d* (fil —).
Atmosphérique.	58 volts.	196	60
»	»	198	58
»	»	194	60
»	»	210	113
»	»	—	83

Deuxième mélange (1 vol. CO, 4 vol. air).

p.	*v*.	*d* (fil +).	*d* (fil —).
Atmosphérique.	58 volts.	200	—

Troisième mélange (1 vol. CO, 5 vol. air).

p.	*v*.	*d* (fil +).	*d* (fil —).
Atmosphérique.	58 volts.	—	100

Des expériences plus nombreuses sur les mélanges

Digitized by Google

d'oxyde de carbone et d'air ne furent pas faites à cause de la difficulté avec laquelle s'obtenaient les explosions.

Les résultats qui suivent ont trait à des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène.

Le mélange était opéré dans une bouteille de 5 à 6 litres, que nous appelons gazomètre.

Après un séjour plus ou moins prolongé dans ce gazomètre, le mélange était envoyé sous la cloche à acide sulfurique, à l'effet d'y être desséché.

Mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène.

Premier mélange (1 vol. CO, 2 vol. O).

Trois séries de mesures furent faites sur des parties de ce mélange qui avaient respectivement quatre, cinq et six heures de séjour dans le gazomètre, mais qui n'avaient séjourné que quelques minutes dans la cloche à acide sulfurique.

Elles montrèrent nettement que la flamme explosive conduit l'électricité, et que cette conductibilité est augmentée dans de fortes proportions si l'on chauffe au préalable, même légèrement (au-dessous de 100°), le cylindre en laiton où l'explosion se produit; mais les déviations observées au galvanomètre présentent des écarts tels qu'il est inutile de les détailler.

Ces écarts furent attribués à un défaut à la fois d'homogénéité et de siccité du mélange explosif; on fit donc une quatrième série de mesures sur une partie de ce même mélange qui avait six heures de séjour dans le gazomètre, et quinze heures sous la cloche à acide sul-

Digitized by Google

furique. On obtint ainsi les valeurs suivantes qui sont, en effet, plus satisfaisantes :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
772	58 volts.	20	—
»	»	83	35
»	»	65	15
»	»	105	60
»	»	100	85
»	»	96	45
»	»	—	43

Deuxième mélange (1 vol. CO, 1 vol. O).

Première partie du mélange (treize heures de séjour dans le gazomètre, six heures dans la cloche à acide sulfurique) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
Atmosphérique.	58 volts.	48	45
»	»	57	38
»	»	52	35
»	»	50	42
»	»	62	53
»	»	64	38
»	»	49	35
»	»	60	38
»	»	48	33
»	»	67	37
»	»	58	37
»	»	—	34

Digitized by Google

Deuxième partie du mélange (vingt et une heures dans le gazomètre, dix heures dans la cloche) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
Atmosphérique.	58 volts.	52	33
»	»	35	32
»	»	36	35
»	»	33	25
»	»	—	25

Troisième mélange (2 vol. CO, 1 vol. O).

Première partie (douze heures dans le gazomètre, quatre heures dans la cloche à acide sulfurique) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
574	58 volts.	510	310
»	»	490	285
»	»	490	285
»	»	470	280
»	»	510	280
»	«	510	—

Deuxième partie (dix-sept heures dans le gazomètre, quelques minutes dans la cloche) :

Explosions irrégulières, pas de résultats.

Troisième partie (dix-sept heures de gazomètre, quarante-six heures dans la cloche).

Digitized by Google

Mesure de la variation de la conductibilité avec la force électromotrice de la batterie :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
767	12 volts.	360	218
»	22	438	234
»	32	481	267
»	43	496	297
»	58	584	356
»	32	428	229
»	12	291	136

Quatrième mélange (2 vol. CO, 1 vol. O).

Première partie (quelques minutes dans le gazomètre, cent dix heures dans la cloche) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
576	59 volts.	640	—
574	»	—	380
573	»	600	325
572	»	545	—
»	45	465	—
»	33	362	—
»	24	305	—
»	33	362	—
»	45	455	—
»	59	520	—
»	24	320	—
»	72	630	—
»	103	715	—

Digitized by Google

Deuxième partie (cent dix heures de gazomètre, quarante-deux heures dans la cloche) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
571	59 volts.	—	320
563	59	570	—
562	33	392	—
564	13	220	—
565	13	220	—
567	33	390	—
567	59	515	—
567	59	515	—
567	59	—	300
700	103	—	533
697	103	900	—
696	72	740	430
696	59	—	391
691	59	700	—
696	33	—	240
691	33	480	—
688	13	—	136
680	13	300	—
684	103	—	538

Cinquième mélange (2 vol. CO, 1 vol. O).

Première partie (quelques minutes dans le gazomètre, cent quatre-vingt-douze heures dans la cloche) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
570	37 volts.	210	140
»	72	290	212
»	108	415	200

Digitized by Google

Deuxième partie (quelques minutes dans legazomètre, deux cent seize heures dans la cloche) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil −).
698	38 volts.	—	190
695	38	324	—
695	74	—	240
694	74	550	—
694	112	703	293
692	145	720	327
691	177	670	400
689	211	758	460
688	248	675	480

Troisième partie (quelques minutes dans le gazomètre, deux cent seize heures dans la cloche) :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
745	248 volts.	—	750
744	211	—	620
743	177	—	518
742	128	—	472
741	93	—	350
741	38	—	150

Sixième mélange (2 vol. CO, 1 vol. O).

Quelques minutes dans le gazomètre, quarante-quatre heures dans la cloche :

p.	*v.*	*d* (fil +).	*d* (fil —).
698	27 volts.	400	170
698	63	552	282
698	99	—	440
694	132	—	420
750	27	—	210
750	63	—	354
750	99	—	472
750	132	—	620

Digitized by Google

Déviation causée par l'explosion seule.

En l'absence de toute batterie ou force électromotrice extérieure, l'explosion provoque entre les deux électrodes (fil axial et tube en laiton) mises directement aux bornes du galvanomètre, un courant allant du fil axial au tube de laiton à travers le galvanomètre.

La déviation causée dans le galvanomètre est sensiblement constante, de 15 à 20 millimètres, la pression d'explosion variant de 550 millimètres à la pression atmosphérique.

En toute rigueur, il faudrait tenir compte de cette déviation dans les chiffres donnés plus haut, c'est-à-dire ajouter aux d (fil +) et retrancher des d (fil —) un terme correctif. Toutefois, comme ce terme est inférieur à 20 millimètres, et diminue encore d'une quantité difficile à déterminer par l'interposition de la batterie de charge, on a jugé inutile de faire cette correction, qui ne changerait d'ailleurs rien aux conclusions qu'on peut tirer de ces expériences.

Conclusions.

Les chiffres qui précèdent présentent, comme nous l'avons noté plus haut, des écarts considérables, causés par la nature capricieuse de l'explosion; par exemple dans le mélange III (troisième partie); dans le mélange V (deuxième partie). Cependant, malgré ces écarts, on voit se dégager nettement les conclusions suivantes :

Digitized by Google

1° *Existence de la conductibilité électrique de la flamme explosive de* CO.

Le galvanomètre, au zéro avant l'explosion, accuse pendant l'explosion une déviation instantanée qui, d'autre part, n'est pas causée par l'explosion seule, car celle-ci, en l'absence de force électromotrice, ne produit qu'un faible écart.

2° *Influence des électrodes.*

On a observé plusieurs fois qu'après un long repos de l'appareil, la première explosion donnait des valeurs notablement plus grandes que les explosions subséquentes. D'après nos observations, et d'après des expériences ultérieures qui ne sont pas encore terminées, il semble que ce phénomène doit être attribué en bonne partie à une action propre des électrodes, qui disparaît après quelques décharges.

3° *Influence de la composition du mélange.*

Le petit nombre de mesures faites sur les mélanges d'oxyde et d'air ne permet pas de les comparer entre eux ou aux mélanges d'oxyde et d'oxygène. Mais pour ces derniers, on remarque sans peine que les déviations les plus faibles ont été observées dans les mélanges à égal volume et à volume d'oxygène supérieur à celui d'oxyde: elles sont, en moyenne, du même ordre de grandeur dans ces deux mélanges, soit à pression atmosphérique, et sous un voltage de 38 volts, d'une cinquantaine de

Digitized by Google

millimètres environ. Sitôt qu'on passe aux mélanges où les gaz se trouvent dans les rapports de volumes dans lesquels ils se combinent, soit 2 vol. CO pour un vol. O, on obtient des valeurs très nettement supérieures, au minimum dix fois aussi considérables.

On remarquera, d'autre part, que dans les quatre mélanges à 2 vol. CO, 1 vol. O, les déviations, relativement constantes pour divers échantillons d'un même mélange, varient sensiblement quand on passe d'un mélange à l'autre. Ainsi, pour autant qu'il est permis de calculer ici par interpolation, une même force électromotrice (58 volts) donna à la pression de 690 millimètres :

Dans le mélange	III	560	millimètres.
»	IV	650	»
»	V	450	»
»	VI	540	»

Il n'est pas probable qu'on ait commis, en opérant le mélange, une erreur qui puisse expliquer ces écarts; il ne semble pas non plus qu'ils doivent être attribués à un défaut d'homogénéité ou de siccité.

Comme d'ailleurs ces écarts se maintiennent sensiblement quand on fait le calcul pour d'autres pressions et d'autres voltages, il faut croire qu'ils relèvent d'une cause sur la nature de laquelle on ne peut faire que des conjectures.

4° *Unipolarité.*

Dans toutes les expériences, la déviation s'est montrée plus grande lorsque le fil axial était uni au pôle positif de la pile de charge, et le tube au pôle négatif.

Digitized by Google

Le rapport entre les deux déviations n'est pas constant. Pour les quelques mesures des mélanges CO + air, il est de 2.6 environ; pour les mélanges 2 vol. CO pour 1 vol. O, il est, pour autant qu'on peut le calculer approximativement, de

1.6 (mélange III);
1.8 (» IV);
2.0 (» V);
1.9 (» VI).

Pour le mélange à égal volume d'oxyde et d'oxygène, il est voisin de l'unité, à tel point qu'on serait tenté de croire que l'unipolarité ne s'y manifeste pas. Il faut noter cependant que si l'on tenait compte pour ces faibles déviations du courant produit par l'explosion seule en l'absence de force électromotrice, les différences entre les deux déviations s'accentueraient.

5° *Influence de la siccité du mélange.*

Une influence notable de la siccité sur la grandeur de la déviation n'a pas été observée; une légère influence n'est pas exclue, mais les chiffres sont trop irréguliers pour qu'on puisse conclure avec certitude : d'autant plus qu'avec le dispositif employé, l'homogénéité du mélange augmente en même temps que la siccité.

6° *Influence de la pression.*

D'une façon générale, la déviation augmente avec la pression, mais il n'a pas été possible de trouver la loi de cette variation, les pressions initiales auxquelles l'explosion commençait à se produire n'étant ni suffisamment

Digitized by Google

faibles, ni constantes. D'après les idées de Dixon rappelées plus haut et ses expériences ultérieures, la tenue du mélange en vapeur d'eau joue ici un très grand rôle.

7° *Influence du voltage.*

A une même pression, si l'on fait varier la force électromotrice appliquée aux électrodes, la déviation varie.

Dans les deux graphiques ci-joints (fig. 3 et 4), nous

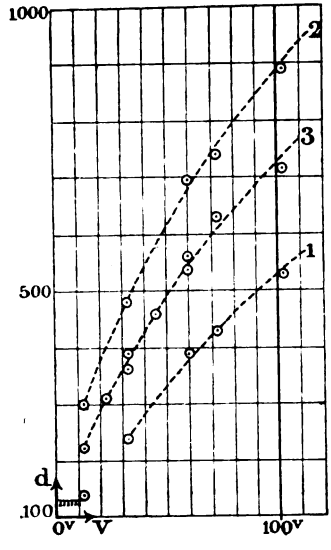


FIG. 3.

Mélange IV.

1. Courbe des d (fil —) à $p = 690$.
2. — d (fil +) à $p = 690$.
3. — d (fil +) à $565 < p < 572$.

Digitized by Google

avons porté sur un système d'axes rectangulaires les variations de la déviation en fonction du voltage, à une

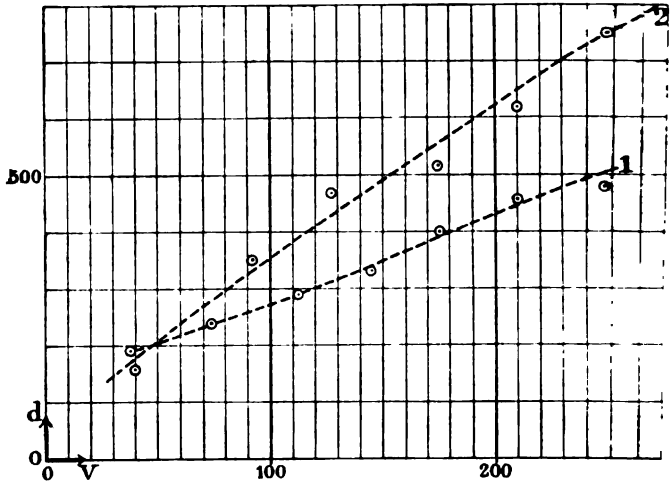


Fig. 4.

Mélange V.

1. Courbe des d (fil —) à $p = 692$.
2. — — $p = 743$.

pression sensiblement constante, pour les deux mélanges où les valeurs sont les plus régulières; on y remarquera :

1° Que la courbe des d (fil +) est sensiblement de même allure que celle des d (fil —); les écarts entre les deux courbes augmentent avec le voltage;

2° Que ces deux courbes sont grossièrement des droites; la courbure qui semble indiquée dans le mélange IV, et qui semblait annoncer un courant de saturation, ne se maintient pas dans le mélange V, où les forces électromotrices sont cependant notablement supérieures.

Digitized by Google

8° *Influence de la température.*

A plusieurs reprises, on a constaté qu'un échauffement, même léger ($< 100°$), du tube en laiton augmente considérablement la conductibilité de l'onde explosive.

Mais cet effet, difficile à étudier quantitativement, semble se produire surtout lorsque le mélange n'est pas encore bien homogène, et n'être que la conséquence d'une diffusion plus intime des gaz mélangés.

9° *Origine de la conductibilité observée dans la flamme explosive.*

Les résultats communiqués plus haut permettent enfin de tirer une conclusion relativement à l'origine de la conductibilité électrique observée.

Considérons une molécule de CO_2, formée par la combinaison d'une molécule de CO et d'un atome d'oxygène. Cette combinaison, comme nos expériences le prouvent, s'effectue avec production d'une certaine quantité d'électricité. Or, ce phénomène électrique, doit-on le considérer comme un résultat immédiat de l'action chimique; à peu près comme, dans une pile, l'énergie chimique se transforme directement en énergie électrique; ou bien est-il produit par une action secondaire due à la chaleur dégagée par la réaction chimique?

Si la première hypothèse est vraie, il semble que le nombre d'ions contenus dans un volume déterminé doit être comparable à celui des molécules de CO_2 que renferme ce volume. Or, on calcule facilement une valeur approchée du rapport entre ces deux nombres.

Digitized by Google

Choisissons, parmi les observations effectuées, une des déviations les plus considérables; par exemple :

Mélange IV : $p = 697$ millimètres.
$v = 103$ volts.
d (fil +) $= 900$ millimètres.

Le nombre d'ions produits est évidemment égal à la quantité d'électricité qui a traversé le galvanomètre pendant l'explosion, divisée par la charge d'un ion.

Pour connaître la quantité d'électricité qui a traversé le galvanomètre, déterminons la constante de celui-ci, en y déchargeant des condensateurs de capacité connue (0.1 et 0.5 microfarad), chargés à un potentiel connu.

Comme l'instrument n'était pas monté en balistique et possède un amortissement considérable, si l'on se contente d'exprimer que les écarts sont proportionnels à la quantité d'électricité qui traverse le cadre mobile, on a, en désignant par c la capacité du condensateur, v et v' le potentiel des deux armatures, q la charge du condensateur :

$$q = c(v - v')$$
$$q = kd.$$

Or, on obtient pour la quantité k d'électricité qui produit une déviation de 1 millimètre, respectivement

$1{,}39 \,.\, 10^{-9}$ coulombs
$1{,}41 \,.\, 10^{-9}$ id.

soit, en moyenne :

$$k = 1{,}4 \,.\, 10^{-9} \text{ coulombs.}$$

Digitized by Google

Dans l'expérience prise comme exemple, il a donc été projeté d'une électrode sur l'autre $900 . 1,4 . 10^{-9}$ coulombs.

Comme le volume du tube de laiton était de $62^{cc}1$, nous avons par centimètre cube

$$\frac{900.1,4}{62,1} 10^{-9} \text{ coulombs,}$$

ou

$$\frac{900.1,4}{62,1} 10^{-9}.3.10^{9} = 60,9 \text{ U. E. S. } (\text{cm}^{3/2} \text{ gr.}^{1/2} \text{ sec}^{-1}).$$

La charge e, portée par un ion, étant, d'après J.-J. Thomson (*) :

$$3,4 . 10^{-10} (\text{cm}^{3/2} \text{ gr.}^{1/2} \text{ sec.}^{-1}),$$

il vient, pour le nombre n d'ions par centimètre cube :

$$n = \frac{60,9}{3,4} 10^{10}.$$

Le nombre N de molécules de CO_2 formées par centimètre cube est égal d'autre part au double du nombre de molécules d'oxygène qui sont entrées en combinaison.

Dans les traités sur la théorie cinétique des gaz, on obtient, au moyen de certaines hypothèses plausibles,

---

(*) *Conduction of Electricity through gases*, p. 129.

Digitized by Google

une valeur approchée du nombre de molécules par centimètre cube que renferme un gaz dans les conditions normales.

Ces valeurs oscillent entre des limites assez larges ; les meilleures déterminations sont de

$$2,1 \,.\, 10^{19} \text{ à } 10^{20}.$$

La moyenne 6.10^{19} nous donnerait pour N, dans les conditions de pression où nous avons opéré et en négligeant la correction de température :

$$N = \frac{2.6.697}{3.760} \,.\, 10^{19} = 3,6 \,.\, 10^{19},$$

d'où

$$\frac{N}{n} = \frac{3,6 \,.\, 10^{19} \,.\, 3,4}{60,9 \,.\, 10^{10}} = 2,01 \,.\, 10^{8},$$

c'est-à-dire que, pour un ion produit, il se forme 200 millions de molécules de CO_2.

Bien entendu ce calcul suppose que les masses des deux gaz O et CO en présence entrent entièrement dans la combinaison, en d'autres termes, que l'explosion soit complète.

Il semble, d'après les expériences de Rosenstock (*), que ce résultat n'est pas toujours atteint, et c'est, sans

(*) O. Rosenstock, *Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff unter elektrischen Einflüssen*. Dissert. inaug. Marburg, 1906.

Digitized by Google

doute, une des causes des inégalités observées entre les déviations.

De plus, la tige en cuivre doré n'occupait pas l'axe du cylindre sur toute sa longueur, mais se terminait à une distance de 2 centimètres environ du fond, de sorte qu'à la rigueur une faible partie de l'explosion peut être considérée comme se produisant en dehors du champ de force.

Il ne paraît pas, cependant, qu'en tenant compte de ces deux corrections, on puisse faire disparaître la disproportion énorme que nous avons trouvée entre n et N, et nous concluons que, selon toutes les probabilités, la conductibilité électrique obtenue dans l'explosion de $CO + O$ n'est pas la conséquence directe de l'action chimique, mais est plutôt un phénomène secondaire, provoqué par l'énorme quantité de chaleur libérée dans la combinaison des deux gaz.

On peut montrer, d'ailleurs, que l'énergie nécessaire pour la formation des ions est négligeable vis-à-vis de celle qui est produite par la réaction chimique.

En effet, d'après les données de la thermochimie :

$$CO + O = CO_2 + 68300 \text{ calories.}$$

Si donc un volume v d'un mélange de CO et O fait explosion à la pression p, il produira une énergie de

$$\frac{1}{3}\frac{vp}{760}\rho\frac{68300}{16}4{,}2 \text{ joules}$$

(ρ étant la densité de l'oxygène), soit, dans l'exemple cité

Digitized by Google

plus haut, où

$$v = 62,1$$
$$p = 697,$$

une énergie de 486,8 joules.

D'autre part, pour produire par ionisation dans un gaz une quantité d'électricité égale à Q coulombs, on doit former $\frac{Q}{e'}$ paires d'ions, e' étant la charge d'un ion, mesurée en coulombs.

Cette formation exigera donc 5 Q joules, car, d'après Townsend (*), l'énergie nécessaire pour la formation d'une paire d'ions ne dépasse pas $5e'$ joules. Dans l'exemple cité, Q était de $1,26.10^{-6}$ coulombs, de sorte que l'énergie requise pour l'ionisation n'était que de $6,3.10^{-6}$ joules, quantité qui est 8.10^{7} fois plus petite que les 486,8 joules produits par la formation de CO_2.

Nous pouvons donc conclure que pour expliquer la conductibilité électrique observée dans l'onde explosive CO + O, il suffit d'admettre la transformation en énergie électrique d'une très minime partie de l'énergie calorifique libérée par l'explosion.

Notons que dans une étude sur l'explosion du mélange détonant H + O, Haselfoot et Kirkby (**) arrivent à des résultats voisins des nôtres.

Par les mêmes calculs, en tenant compte de la partie

(*) *Phil. Mag.*, févr. 1901, p. 220.

(**) Haselfoot and Kirkby, *The electrical effects produced by the explosion of hydrogen and oxygen.* (Phil. Mag., VIII, 1904, p. 471.)

Digitized by Google

du mélange qui n'explose pas, ils trouvent pour $\frac{n}{N}$ la valeur

$$\frac{n}{N} = 1,1 \,.\, 10^{-7}.$$

Pour le rapport entre les deux énergies : énergie produite par le phénomène chimique et énergie nécessaire pour produire l'ionisation observée, ils trouvent la valeur

$$\frac{300}{6 \,.\, 10^{-5}}.$$

Cet accord entre les résultats de deux explosions, l'une avec et l'autre sans formation d'eau, est digne d'être noté. Il donne une portée générale à nos conclusions et nous autorise provisoirement à penser qu'elles se vérifient dans les flammes explosives en général.

Pour terminer, il reste à examiner une difficulté relative à la méthode de mesures employée.

On sait que la durée d'une explosion, tout en étant très petite, varie dans certaines limites.

Dès lors on peut se demander si cette durée n'a pas une influence sur les déviations du galvanomètre.

D'après l'ensemble des expériences, il semble que la réponse à cette question est négative.

Tout d'abord la durée des explosions, même les plus lentes, est toujours assez courte, relativement à la durée d'oscillation du galvanomètre, pour qu'on puisse admettre que le passage de l'électricité dans l'instrument s'est opéré avant que le cadre mobile ait subi un déplacement sensible.

Digitized by Google

Ceci résulte d'expériences de Dixon (*), qui a trouvé comme vitesse *initiale* de propagation de l'onde explosive CO + 036 m. par seconde, dans le cas le plus défavorable.

C'est bien, d'ailleurs, cette vitesse initiale que nous devons considérer ici, car Dixon a observé que dans un tube de 55 mètres de long et de 13 millimètres de diamètre, la flamme explosive n'atteint sa vitesse de propagation normale qu'après un trajet de 700 millimètres; il n'y a donc pas de difficulté quant à l'emploi de la méthode balistique.

Cela étant acquis, en se plaçant à un autre point de vue, on peut se représenter la flamme explosive comme un milieu conducteur, établissant entre le galvanomètre et la batterie une communication électrique pendant un temps variable avec la durée de l'explosion, et il semble que, dès lors, à une durée plus longue de celle-ci doit correspondre une déviation plus grande du galvanomètre.

De fait, au cours des mesures, il s'est produit plusieurs fois, sans cause apparente, une augmentation de la durée d'explosion.

Cela a été noté pour le mélange I, le mélange II (deuxième partie), le mélange IV (dernières observations de la première partie), le mélange V (deuxième partie).

Or, malgré une variation très appréciable à l'œil de la durée de l'explosion, on n'a pas observé de variations correspondantes des déviations galvanométriques.

Ceci tout d'abord justifie l'emploi de la méthode de mesures décrite.

(*) Dixon, *loc. cit.*, p. 640.

Digitized by Google

Mais il y a plus. Cela semble indiquer que la flamme explosive n'est pas assimilable à une résistance ohmique déterminée. Il faudrait plutôt se la représenter comme formée de particules capables de transformer l'électricité, *le nombre de ces particules étant indépendant de la durée de l'explosion;* de cette façon, en effet, le galvanomètre ne serait pas influencé par cette durée.

Nous avons essayé de confirmer cette dernière déduction d'une façon indirecte, en nous basant encore sur les résultats de Dixon.

D'après cet auteur (*), la siccité du mélange explosif CO + O a une influence considérable sur la vitesse *initiale* de propagation de l'onde explosive.

Ainsi, lorsque l'explosion est provoquée à 10°, la vitesse initiale, en mètres par seconde, est de 36 pour un mélange desséché au P_2O_5, de 119 pour un mélange desséché par deux flacons laveurs à acide sulfurique, de 175 pour un mélange saturé de vapeur d'eau à 15°.

Nos précédentes expériences ayant été faites avec un mélange de gaz très desséché par un séjour prolongé sur l'acide sulfurique, nous nous sommes dit qu'en expérimentant avec un mélange saturé de vapeur d'eau à 15°, nous devions obtenir, si la durée d'explosion a une influence sensible, des déviations très notablement inférieures.

Ces mesures ont été faites; à cause sans doute de la vapeur d'eau, les chiffres obtenus sont peu concordants, et il est malaisé de faire la comparaison.

(*) Dixon, *loc. cit.*, p. 640.

Digitized by Google

Ainsi, à une pression de 376 millimètres, 108 volts ont donné en moyenne pour d (fil +) : dans une première série de mesures, 635 millimètres; dans une seconde série, 514 millimètres; soit, comme moyenne des deux séries, 575 millimètres. Or, si on ramène, pour autant que faire se peut, aux mêmes conditions les observations faites avec les mélanges secs, on trouve des valeurs qui, comme nous l'avons noté plus haut, varient quelque peu d'un mélange à l'autre, mais dont la moyenne est de 530 millimètres.

Les chiffres trouvés pour les gaz humides ne semblent donc pas notablement inférieurs à ceux des gaz secs, mais sont plutôt du même ordre de grandeur.

Ceci confirme la déduction de plus haut, mais comme la comparaison ne peut se faire que grossièrement, il serait hasardé d'en tirer un argument définitif.

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Fraipont (*Julien*). Contributions à la faune du Congo. Tome Ier : Okapia. Bruxelles, 1907; in-4°. (Extrait des Annales du Musée du Congo.)

Lameere (*Aug.*). Manuel de la faune de Belgique. T. III : Insectes supérieurs. Bruxelles, 1907; pet. in-8°.

Lancaster (*A.*). Annuaire météorologique de l'Observatoire royal de Belgique pour 1907; in-16.

Monier (*Marcel*). Étude expérimentale sur l'albuminate de cuivre. Anvers, 1907; in-8° (7 p.).

Ertborn (*O. van*). Les grottes de Grimaldi, près Menton. Bruxelles, extr. in-8° (6 p.).

De Donder (*Théophile*). Sur les relations de 4 points. Bruxelles, 1907; in-8° (15 p.).

Mac Leod (*Julius*) en *Burvenich* (*Juliaan*). Over den invloed der levensvoorwaarden op het aantal rendbloemen bij *Chrysanthemum carinatum* en over de trappen der veranderlijkheid. Avec un résumé en langue française. Gand, 1907; extr. in-8° (94 p.).

Vandevelde (*A.-J.-J.*). Ueber hämolytische Wirkungen isomerer Verbindungen. Berlin, 1907; extr. in-8° (7 p.).

— Recherches sur les hémolysines chimiques (2e communication). Gand, 1907; extr. in-f° (19 p.).

— Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et la falsification des denrées alimentaires pendant l'année 1906. Bruxelles, 1907; in-8° (129 p.).

Ministère de l'Agriculture. Rapports des Commissions médicales provinciales sur leurs travaux pendant l'année 1906, 1er fascicule.

— Liste des plantes cultivées dans les serres chaudes et

Digitized by Google

coloniales du Jardin botanique de l'État à Bruxelles. (Louis Gentil.) 1907; in-8°.

Ministère de l'Industrie et du Travail. Service géologique de Belgique. Carte géologique de la Belgique au 40000°, feuilles : Kermpt-Hasselt, Genck-Sutendael, Alken-Cortessem, Bilsen-Veldwezelt, Neerhoven, Blicquy-Ath, Lens-Soignies, Louveigné-Spa, Fontaine-l'Évêque-Charleroi, Natoye-Ciney 10 feuilles in-plano.

— Monographies industrielles. Groupe IV : Fabrication et travail du verre. 1907.

Observatoire royal de Belgique. Les observatoires astronomiques et les astronomes, par P. Stroobant, J. Delvosal, H. Philippot, E. Delporte et E. Merlin. 1907; in-8°.

État Indépendant du Congo. Annales du Musée du Congo : Dictionnaire kitabwa-français et français-kitabwa, par Aug. Van Acker. 1907; in-4°.

— Étude de systématique et de géographie botaniques sur la flore du Bas- et du Moyen-Congo, par Ém. de Wildeman. 1907; in-4°.

Société belge de géologie, etc. Tables générales des matières des tomes I à XX du Bulletin. 1907.

Archives de biologie, publiées par Éd. Van Beneden et Ch. Van Bambeke, tome XXIII, fascicules 1 et 2. Liége-Paris, 1907; in-8°.

—

Allemagne.

Ebler (*E.*) Der Arsengehalt der « Maxquelle » in Bad Dürkheim a. d. Haardt. Heidelberg, 1907; extr. in-8° (23 p.).

Zwick (*Hermann*). Grundlagen einer Stabilitätstheorie für passive Flugapparate (Gleitflieger) und für Drachenflieger; die Hauptbedingungen der Stabilität. Dürkheim, 1907; in-4° (22 p.).

Berlin. *Kön. geologische Landesanstalt.* Jahrbuch, 1903.

Digitized by Google

BRUNSWICK. *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie :* General-Register für 1887-1896, 2. Teil, Sachregister. 1907.

GIESSEN. *Universität.* Die Universität Giessen von 1607 bis 1907. Beiträge zu ihrer Geschichte. Festschrift zur dritten Jahrhundertfeier, I. und II. Band. 1907 ; 2 vol. in-4°.

HAMBOURG *Handel und Schifffahrt,* 1906, Tabellarische Uebersichten. In-4°.

IÉNA. *Medicinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft,* Band VII, 1907. In-4°.

Commission permanente de l'Association internationale de sismologie. Comptes rendus des séances de la première réunion (Rome, 16-20 octobre 1906). Berlin ; in-4°.

—

AMÉRIQUE.

True (*Frederick-W.*). Remarks on the type of the fossil Cetacean *Agorophius Pygmaeus* (Müller). Washington, 1907 ; in-4° (8 p. et 1 pl.).

See (*T.-J.*). On the temperature, secular cooling and contraction of the earth, and on the theory of earthquakes held by the ancients. Philadelphie, 1907 ; extr. in-8° (108 p.).

RIO DE JANEIRO. *Museu nacional.* Archivos, vol. XI and XII, 1901-1903. In-4°.

DES MOINES. *Geological Survey.* Annual Report, vol. XVI, 1905.

NEW-YORK. *Museum of natural history.* Memoirs, vol. XI, 1907. In-4°.

— Annual Report, 1906.

WASHINGTON. *Geological Survey.* Mineral resources, 1905. Monographs, vol. 50, 1906.

—

Digitized by Google

FRANCE.

ANGERS. *Société d'agriculture, sciences et arts.* Mémoires, t. IX, 1906.

CAEN. *Académie des sciences, arts et belles-lettres.* Mémoires, 1906.

— *Société linnéenne de Normandie.* Mémoires, vol. XXII, 1904-1907. In-4°.

LYON. *Société linnéenne.* Annales, t. LIII, 1906.

PARIS. *Observatoire.* Rapport annuel pour l'année 1906. (M. Loewy.) 1907; in-4°.

— Catalogue photographique du Ciel : Coordonnées rectilignes, t. II ; Zone + 22° à + 24°. 1907; in-4°.

— *Académie des sciences.* Conférence astro-photographique internationale de juillet 1900 : Circulaire n° 12. 1907; in-4°.

TOULOUSE. *Université.* Rapport annuel, 1907.

— *Observatoire astronomique.* Annales, t. VII. In-4°.

— *Commission météorologique de la Haute-Garonne.* Bulletin, tome Ier, 1905. In-4°.

—

PORTUGAL.

Cabreira (*Antonio*). Demonstração mathematica do seguro Portugal previdente. Lisbonne, 1907; in-8° (12 p.).

— Sobre o calculo das reservas mathematicas. Lisbonne, 1907; in-8° (12 p.).

— Sur les corps polygonaux. Coïmbre, 1907; in-8° (14 p.).

LISBONNE. *Academia real das Sciencias.* Actas das assembleas geraes, fasc. I (1899-1905).

— Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes, n° 48, 1888; segunda serie, tomo I-VII, n°s 1-27, 1889-1906.

Digitized by Google

LISBONNE. *Academia real des Sciencias*. Curso de geometria descriptiva da Escola polytechnica (Luiz Porfirio da Motta Pegado), tomo I, texto; tomo II, atlas. 1899; in-4° (128 pl.).

— Elementos de geometria no espaço (Adriano de Pina Vidal e Carlos Moraes de Almeida), 5ª edição. 1905; in-8° (250 p.).

— Compendio de trigonometria rectilinea (C. Moraes de Almeida), 5ª edição. 1906; in-8° (273 p.).

— Sessão publica, em 19 de fevereiro de 1905. In-8°.

— Memorias. Sciencias mathematicas, physicas e naturaes, tomo VII, parte 1. 1903; in-4°.

—

PAYS DIVERS.

COPENHAGUE. *Conseil international pour l'exploration de la mer*. Publications de circonstance :

N° 37. Liste des stations explorées pendant les croisières hydrographiques périodiques. 1907.

N° 38. Salzgehaltbestimmungen des Oberflächenwassers als Hilfsmittel bei Positionsbestimmungen an Bord. (Martin Knudsen.) 1907.

N° 39. Some remarks about the currents in the North sea and adjacent waters. (Martin Knudsen.) 1907.

N° 40. Mean velocity of the Atlantic currents running North of Scotland and through the English Channel. (Johan Gehrke.) 1907.

N° 41. On the coefficients of absorption of the atmospheric gases in distilled water and sea water, part. 1 : Nitrogen and oxygen. (Chas. J.-J. Fox.) 1907.

— Bulletin trimestriel des résultats acquis pendant les croisières, 1906-1907, n°s 1 et 2. 1907; in-4°.

Dahl (*Ove*). Carl von Linnés Forbindelse med Norge. Trondhjem, 1907; in-4° (41 + 71 p.).

Digitized by Google

CHRISTIANIA. *Videnskabs-Selskabet*. Skrifter, 1906.

GOTHEMBOURG. *Högskola*. Aarskrift, 1906.

BERNE. *Naturforschende Gesellschaft*. Mitteilungen, 1906.

— *Société helvétique des sciences naturelles*. Nouveaux Mémoires, vol. XL. 1906; in-4°.

— 89. Jahresversammlung vom 1906, in St-Gallen.

GENÈVE. *Institut*. Bulletin, tome XXXVII, 1907.

NEUCHATEL. *Société de géographie*. Bulletin, t. XVII, 1906.

Congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux tenu à Bruxelles en 1906. Méthodes d'essais des métaux et des alliages, des agglomérants hydrauliques, des bois, des tuyaux en terre cuite, en grès et en ciment. Paris, 1907; in-8° (48 p.).

ERRATUM.

Page 798, à la fin de la note de M. Jorissen : *au lieu de* janvier 1907, *il faut lire :* juin 1907.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 12 octobre 1907.*

Correspondance.

Mort de M. le Dr R. Blasius, président de la Société des sciences naturelles de Brunswick. — Ouvrages offerts. — Dépôt de billets cachetés par M. Ed. Schmidt et par M. Octave Dony-Hénault. — Travail de M. Swarts renvoyé à l'examen. . . 836

Rapports.

Proposition de M. Le Paige (Note relative au mouvement des astres; par Ch.-Louis Slóck) 838
Rapport de MM. Ed. Van Beneden et Van Bambeke (*Un nuovo elminto della* Gallinula chloropus, *anatomia e biologia;* par le Prof. P. Mola) 838, 839
Rapport de M. Neuberg (Sur une transformation géométrique; par L. Godeaux) 839
Rapport de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et de Hemptinne (Sur la conductibilité des mélanges gazeux au moment de leur explosion; par R. De Muynck) 840, 841

Communications et lectures.

Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes; par Louis Henry 842
Sur l'aspect actuel de Saturne, sur la disparition de son anneau au commencement d'octobre et sur deux passages de l'ombre de Titan, observés à Louvain; par F. Terby. 856
Du rôle des impuretés dans la nature (Réponse à MM. H. Kamerlingh Onnes et G.-H. Fabius sur la question du point critique); par P. De Heen 859
La concentration du système nerveux chez les Lamellibranches; par Paul Pelseneer 874
Le centenaire de la Société géologique de Londres; par M. Mourlon 879
Un nuovo elminto della Gallinula chloropus, *anatomia e biologia* (1 planche); pel Dr Pasquale Mola 886
Note sur une transformation géométrique; par L. Godeaux . . 898
Sur la conductibilité des mélanges gazeux au moment de leur explosion; par R. De Muynck. 901

Liste des ouvrages présentés 929
Erratum 934

Digitized by Google

APR 21 1908
161

ACADEMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 11

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112
1907

Digitized by Google

Digitized by Google

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 11.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 9 novembre 1907.

M. C. Le Paige, directeur.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Julien Fraipont, *vice-directeur*; C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, J.-B. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, *membres;* Th. Durand, Max. Lohest, A. Rutot, V. Willem et Alex. de Hemptinne, *correspondants.*

M. Louis Henry motive son absence par écrit.

Digitized by Google

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre des Sciences et des Arts demande avis sur une requête par laquelle MM. les Drs Lams et Julin sollicitent, chacun, la faveur d'occuper, pendant l'année 1908, l'une des deux tables belges de la Station zoologique de Naples. — Renvoi à MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau.

— MM. Léon Fredericq et Jean Massart présentent, pour l'*Annuaire*, la notice de Léo Errera, ancien membre de la Classe. — Remerciements et impression avec portrait, dans le volume pour 1908.

— M. Lecointe, délégué de la Belgique près la Commission permanente de l'Association internationale de sismologie, fait parvenir la collection des *Sismogrammes des tremblements de terre du 16 août 1906*, accompagnée de notes explicatives par MM. le professeur Dr E. Rudolph et le Dr E. Tams, ainsi que des catalogues de MM. Oddone et Rosenthal.

— Il est aussi fait hommage des ouvrages suivants :

1° *Compte rendu du VIIe Congrès international de physiologie* (*Heidelberg, 1907*); par Léon Fredericq et Paul Heger;

2° *Le mécanisme de l'évolution. Discours;* par Aug. Lameere;

3° *Scientific Papers*, vol. I; by sir George Howard Darwin, associé de l'Académie;

Digitized by Google

4° *Archives de l'Institut botanique de l'Université de Liége*, volume IV, 1907 (offert par M. A. Gravis, avec une note ci-après);

5° *Extension de l'Université : Cours de préhistoire. — A propos des Éolithes. — Sur la découverte de silex utilisés. — Sur l'âge des cavernes de Grimaldi. — Compte rendu du Congrès de Monaco. — Causeries sur les industries de la pierre. — Esquisse d'une classification de l'époque néolithique. — Sur la signification du gisement sous-marin de la plage du Havre, etc. — Un peu de paléontologie. — Le cannibalisme à l'époque des cavernes en Belgique*, 10 brochures; par A. Rutot;

6° *Un appareil à contention pour tortues. — Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels* (3° communication); par E. Zunz;

7° *Les oiseaux observés en Belgique : II. Les Ptilopaides;* par Marcel de Contreras (présenté par M. Ch. Francotte);

8° *Nouvelles recherches sur les ferments solubles du lait;* par A.-J.-J. Vandevelde.

— Remerciements.

— Travail manuscrit renvoyé à l'examen :

Recherches sur l'influence exercée par le voisinage d'un diélectrique solide sur le potentiel de décharge électrique dans les gaz; par Gustave Lambrechts, docteur en sciences physiques et mathématiques à Louvain. Texte, 35 feuillets in-4°; 18 figures. — Commissaires : MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et de Hemptinne.

Digitized by Google

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

M. A. Gravis présente le volume IV des *Archives de l'Institut Botanique de l'Université de Liége.* « Ce volume contient, dit-il, divers travaux de M. H. Lonay relatifs à la structure des feuilles et des téguments séminaux, ainsi qu'une contribution à l'anatomie des Amarantacées que j'ai publiée en collaboration avec Mlle A. Constantinesco. »

RAPPORTS.

Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés; par Fréd. Swarts.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« M. Swarts a continué ses intéressantes recherches sur les corps carbonés fluorés et plus particulièrement sur la chaleur de formation de ces composés.

Après avoir montré, dans un travail antérieur, l'effet thermique considérable produit dans un *corps aliphatique* par le remplacement de l'hydrogène par le fluor, l'auteur a porté, à présent, ses investigations sur les *substances cycliques*; il a constaté, en résumé, que l'effet thermique est ici beaucoup plus faible; ceci explique l'aptitude réactionnelle plus grande des dérivés cycliques.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette nouvelle communication de M. Swarts dans le *Bulletin* de la séance. »

M. L. Henry se rallie volontiers à cette proposition, qui est adoptée par la Classe.

Digitized by Google

Le dosage des aldéhydes au spectroscope;
par Pierre Bruylants, étudiant à l'Université de Louvain.

Rapport de M. A. Jorissen, premier commissaire.

« Dans une note présentée à l'Académie, il y a quelques mois, M. Pierre Bruylants décrivait une série d'expériences dont les résultats l'avaient amené à signaler un nouveau caractère distinctif des aldéhydes et des cétones.

Il avait remarqué qu'une solution de sang, additionnée de sulfure ammonique jaune et d'une aldéhyde, exerce une action spéciale sur le spectre lumineux, que de faibles quantités d'aldéhydes suffisent pour provoquer l'apparition du phénomène, et que les cétones ne se comportent nullement de la même façon, dans les conditions indiquées.

L'auteur terminait son mémoire en annonçant qu'il poursuivait ses recherches en vue d'appliquer cette réaction au dosage des aldéhydes.

C'est le complément de ses études que le jeune chimiste communique à l'Académie dans une nouvelle note.

Comme l'avait prévu M. Bruylants, l'examen du spectre d'absorption d'un mélange de sang en solution, de sulfure ammonique jaune et d'une aldéhyde est susceptible de fournir des données au point de vue quantitatif; il permet notamment d'évaluer la richesse en citral des essences de citron.

Après avoir mentionné les diverses méthodes qui ont été proposées dans le même but (emploi des bisulfites, production des oximes et des hydrazones, action sur la lumière polarisée, etc.), l'auteur fait remarquer que ces diverses méthodes, dont quelques-unes comportent cependant des manipulations assez délicates, ne donnent

Digitized by Google

pas des résultats fort exacts, en raison des faibles quantités de citral que contiennent les essences de citron.

Il décrit ensuite minutieusement le procédé analytique qu'il préconise et passe méthodiquement en revue les instruments nécessaires, les réactifs et la réaction spéciale appliquée au dosage, avec le mode opératoire. Il n'est guère possible de résumer cette partie du mémoire; disons seulement que l'auteur emploie le spectrophotomètre de M. d'Arsonval et qu'il procède par comparaison, en prenant comme types des mélanges contenant des quantités connues de citral.

Il a reconnu, en effet, que dans de faibles limites et toutes choses étant égales, l'intensité de la réaction et la rapidité avec laquelle l'une des phases de celle-ci se manifeste, sont en rapport avec la quantité d'aldéhyde réagissante.

Les documents analytiques reproduits par M. P. Bruylants plaident en faveur de la nouvelle méthode. Malgré le caractère quelque peu subjectif des données qu'elle fournit, nous croyons, avec l'auteur, qu'elle pourra être appliquée avantageusement à l'essai des essences de citron, par un opérateur suffisamment exercé.

Nous proposons l'impression de cette nouvelle et intéressante note de M. P. Bruylants dans le *Bulletin* de la séance. »

Rapport de M. Henry, deuxième commissaire.

« Je me joins volontiers à mon savant confrère pour proposer à la Classe l'insertion de la note de M. P. Bruylants dans le *Bulletin*. »

— Adopté.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés (deuxième communication) ; par Fréd. Swarts, correspondant de l'Académie.

J'ai établi dans un travail antérieur (1) que la substitution d'un atome d'hydrogène par le fluor dans une chaîne aliphatique dégage environ 58 calories; la chaleur de formation d'un composé fluoré portant les atomes de fluor dans une chaîne grasse est de $n \times 20$ calories supérieure à la chaleur de formation du composé hydrogéné correspondant, n étant le nombre d'atomes de fluor que renferme la molécule.

Dans cette deuxième communication, je donne les résultats de quelques déterminations calorimétriques faites sur des combinaisons aromatiques fluorées, substituées dans le noyau.

J'ai déterminé la chaleur de combustion du fluorbenzol, de l'ortho- et du parafluortoluol, du fluorpseudocumol et des trois acides fluorbenzoïques.

Le fluorbenzol et les deux fluortoluols ont été préparés en décomposant les sulfates de diazonium correspondants par un grand excès d'acide fluorhydrique concentré et chaud, suivant la méthode de Valentiner et Schwarz (2), modifiée par Holleman et Beekman (3).

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 8, 1906, p. 557.

(2) *Zeitschrift für angewandte Chemie.*

(3) *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, 1904, p. 225.

Digitized by Google

Valentiner et Schwarz décomposent les chlorures de diazonium par l'acide fluorhydrique, mais ce procédé, comme l'ont reconnu Holleman et Beekman, présente l'inconvénient de fournir un produit renfermant des hydrocarbures chlorés, qu'il est presque impossible de séparer complètement par distillation. Du parafluortoluol préparé de cette manière m'a fourni un acide fluorbenzoïque renfermant 20 °/₀ d'acide chlorobenzoïque.

La décomposition du sulfate de diazonium par l'acide fluorhydrique donne toujours lieu à la production d'une certaine quantité de phénol, en proportions d'autant plus fortes que l'acide fluorhydrique est plus étendu. Or, la dilution de cet acide se produit fatalement par l'addition progressive de la solution du diazoïque et à la fin de l'opération le rendement devient mauvais. Pour remédier partiellement à cet inconvénient, j'ai diazoté le sulfate d'aniline en solution plus concentrée que ne le recommande Beekman; il se fait dans ces conditions un précipité de sulfate de sodium que l'on essore à la trompe.

Les acides ortho- et para-fluorbenzoïques ont été obtenus par oxydation des toluols correspondants; j'ai préparé l'acide métafluorbenzoïque en décomposant par l'acide fluorhydrique la diazopipéridide de l'acide m. amidobenzoïque, suivant le procédé de Wallach.

La maison König m'a fourni l'échantillon de fluorpseudocumol ayant servi à mes recherches; j'ai purifié le produit par cristallisations répétées jusqu'à obtention d'un point de fusion constant (+ 26°7).

La méthode de combustion et notamment les procédés d'inflammation employés sont ceux que j'ai décrits antérieurement; je me suis quelquefois servi d'une mèche en papier à filtrer (voir précédente communication : acide difluoracétique) pour éviter les ratés dans l'inflammation.

Digitized by Google

Fluorbenzol C_6H_5Fl. Poids moléculaire : 96.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction totale pour amorce et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories)	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr6089	0gr0259	0gr0028	0gr0072	2726.95	19.9326	18.0943	1.8383	0.003	286.43	7775.82	
2	1gr1036	0gr0321	0gr0026	0gr0055	2729.59	20 2040	16.9786	3.2254	0.0386	338.52	7766.36	
3	0gr9166	0gr0306	0gr0023	0gr0108	2723.89	19.2042	16.4877	2.7165	0.0271	343.19	7778.82	
											Moyenne : 7773.63	746.26

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 746.84 cal.

Chaleur de formation. . . . . 7.26 cal.

Digitized by Google

p. Fluortoluol C_7H_7Fl. Poids moléculaire : 110.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide)	Poids de naphtaline.	Poids du papier.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr0334	0gr1273	0gr0372	0gr0029	—	2722.89	19.746	16.172	3.574	0.034	1351.27	8199.05	
2	0gr9105	0gr0774	—	0gr0034	0gr0011	2727.37	19 8841	16.926	2.9581	0.0543	766 85	8202.80	
3	0gr8208	0gr0874	—	0gr0027	0gr0017	2727.64	19.3725	16.6184	2.7531	0.0266	861.19	8193.99	
4	0gr77256	0gr0951	—	0gr0032	0gr0001	2730.88	19.0976	16.446	2.6516	0.0131	942.76	8199.00	
												Moyenne : 8198.72	901.86

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 902.72 cal.

Chaleur de formation . . . . . 14.48 cal.

Digitized by Google

Orthofluortoluol C_7H_7Fl. Poids moléculaire : 110.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_a (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_a - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	0gr9685	0gr0708	0gr0032	—	2724.07	20.2327	17.1021	3.1206	0.0401	697.65	8196.75	
2	0gr8629	0gr0693	0gr003	—	2724.52	20.2347	17.4325	2.8022	0.0471	692.38	8182.39	
3	0gr8903	0gr0943	0gr0037	0gr0014	2724.92	19.9386	16.9581	2.9805	0.0355	928.32	8188.29	
4	0gr9197	0gr0721	0gr003	0gr0013	2728.58	19.808	16.822	2.986	0.0363	711.96	8192.47	
5	0gr8044	0gr0786	0gr0032	0gr0011	2726.07	20.0901	17.4433	2.6468	0.0384	762.60	8219.74	
6	0gr9105	0gr0775	0gr0034	0gr0012	2727.38	19.8852	16.926	2.9592	0.0595	766.93	8200.11	
											Moyenne : 8196.49	901.61

Chaleur de combustion sous pression constante . . . . 902.47 cal

Chaleur de formation . . . . . 14.73 cal.

Digitized by Google

Acide m. fluorbenzoïque (3)Fl.C_6H_5 - CO_2H(1). **Poids moléculaire : 140.**

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour amorce plus acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	0gr9994	0gr0026	2724.60	19.1678	17.2394	1.9284	0.0105	15.00	5271.06	
2	1gr0480	0gr0029	2723.85	19.5491	17.5401	2.009	0.0208	11.72	5264.30	
3	1gr0297	0gr0029	2725.89	19.7288	17.752	1.9768	0.0167	13 30	5265.28	
									Moyenne : 5266.86	737.36

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 737.36 cal.

Chaleur de formation. . . . . 111 cal.

Digitized by Google

Acide p. fluorbenzoïque (4)Fl.C_6H_4.CO_2H(1). Poids moléculaire : 140.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	s_a (corrigée).	s_1 (corrigée).	$s_a - s_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr0433	0gr0033	2725.27	18.7904	16 780	2.0104	0.0248	23.99	5293 27	
2	1gr1319	0gr0033	2725.87	19.2387	17.066	2.1727	0.0302	22.81	5270.95	
3	1gr0417	0gr0032	2727.52	19.6126	17.6295	2.0131	0.0066	17.16	5271.48	
4	0gr8798	0gr0035	2725.05	18.4638	16.762	1.7018	0.0122	21.27	5285.26	
5	0gr9055	0gr0032	2726.45	19.3815	17.6495	1.7333	0.0135	12.90	5277.52	
									Moyenne : 5281.69	739.43

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 739.43 cal.

Chaleur de formation. . . . . 108.87 cal.

Digitized by Google

Si l'on compare entre elles les chaleurs de combustion des deux fluortoluols isomères, on reconnaît que la différence entre les deux valeurs est minime et de l'ordre des erreurs expérimentales.

o. fluortoluol	902.47 cal.
p. fluortoluol	902.78 —

La chaleur de formation de l'orthodérivé est très légèrement supérieure (0.29 cal.) à celle du parafluortoluol.

Les positions relatives du méthyle et du fluor n'ont donc guère d'influence sur l'énergie dégagée par la fixation du fluor dans l'anneau aromatique. Stohmann (1) a constaté un phénomène analogue pour l'ortho- et le paracrésol, dont les chaleurs de combustion sont respectivement de 879.8 et de 880.4 cal.

On constate des différences plus marquées entre les trois acides fluorbenzoïques :

Acide orthofluorbenzoïque . .	739.92 cal.
Acide métafluorbenzoïque. . .	737.36 —
Acide parafluorbenzoïque . . .	739.43 —

Si les acides ortho et para ont des chaleurs de combustion sensiblement égales, l'écart étant seulement un peu plus fort que celui que présentent les deux fluortoluols (0.49 au lieu de 0.29 cal.), l'acide métafluorbenzoïque a une chaleur de combustion inférieure de deux calories à celle de ses isomères.

Stohmann a observé également des différences sensibles entre les chaleurs de formation des acides aromatiques substitués; pour les trois acides oxybenzoïques, c'est le para composé qui est le plus stable, tandis que

(1) Stohmann, *Journ. für prakt. Chem.*, 1887, t. XXXV, p. 31.

Digitized by Google

des trois acides phtaliques, l'acide isophtalique a la chaleur de formation la plus élevée (1).

L'acide métafluorbenzoïque est le plus stable des trois acides fluorbenzoïques; c'est celui dans lequel l'aptitude réactionnelle du fluor doit être la moins marquée.

Le tableau ci-dessous permet la comparaison entre les chaleurs de formation des dérivés fluorés et des composés hydrogénés correspondants.

Composés hydrogénés.	Chaleur de formation.	Composés fluorés.	Chaleur de formation.	Différence.
C_6H_6	— 4.1 (Berthelot)	C_6H_5Fl	+ 7.3	11.4
	— 6.7 (Stohmann)			14
C_7H_8	+ 2.3 (Berthelot)	o. C_7H_7Fl	14.7	12.4
	+ 0.5 (Stohmann)			14.2
		p. C_7H_7Fl	14.5	12.2
				14
$C_6H_5CO_2H$	94.2	o. $FlC_6H_4CO_2H$	108.4	14.2
		m. $FlC_6H_4CO_2H$	111	17.8
		p. $FlC_6H_4CO_2H$	108.9	14.7

(1) Idem, *Ibid.*, 1892, t. XLV, p. 339.

Digitized by Google

Les chaleurs de formation du benzol et du toluol données par Berthelot dans son traité de thermochimie diffèrent assez sensiblement de celles qui se déduisent des chaleurs de combustion trouvées par Stohmann pour ces deux hydrocarbures.

En adoptant les valeurs trouvées par Stohmann, on trouve entre les chaleurs de formation des différences beaucoup plus constantes que si l'on fixe son choix sur les données de Berthelot.

La différence moyenne est de 14 calories environ; il ne se rencontre un écart quelque peu sensible que pour l'acide métafluorbenzoïque.

Cette différence est bien plus faible que celle que j'ai observée pour les composés fluorés aliphatiques. Elle explique l'aptitude réactionnelle plus grande que le fluor manifeste lorsqu'il est fixé sur le noyau aromatique et qui ressort notamment de la facilité avec laquelle le p. nitrofluorbenzol se transforme en anisol sous l'action du méthylate de sodium (1).

Le fluor fixé dans une chaîne aliphatique résiste au contraire à l'action des alcoolates; j'ai pu chauffer du trifluortoluol pendant douze heures avec un alcoolate, sans qu'il se fît trace de fluorure alcalin.

Le métafluornitrotoluol est attaqué beaucoup plus difficilement que le para dérivé. Mes mesures calorimétriques me paraissent confirmer les recherches de Holleman et démontrent, en concordance avec elles, que la métaposition est pour le fluor, vis-à-vis des substituants

---

(1) HOLLEMAN, *Recueil des travaux chimiques*, 1904, p. 268.

Digitized by Google

de seconde classe, celle qui assure à cet élément la stabilité maxima, puisque des trois acides fluorbenzoïques, c'est l'acide méta qui a la chaleur de formation la plus grande.

Je me propose d'ailleurs de déterminer la chaleur de formation des nitrofluortoluols.

Le fluorpseudocumol ne figure pas dans le tableau comparatif que j'ai dressé. Il n'est en effet pas directement comparable à l'hydrocarbure correspondant, attendu qu'il est solide, tandis que le pseudocumol est liquide.

Je ne disposais pas d'un échantillon suffisamment important pour pouvoir déterminer la chaleur latente de fusion de ce dérivé fluoré, et les essais que j'ai tentés de brûler le corps en le maintenant en surfusion n'ont pas réussi.

Antérieurement à ces tentatives infructueuses, j'avais déterminé la chaleur de combustion du pseudocumol, afin de disposer d'un élément de comparaison. Cette constante thermochimique n'est en effet pas connue avec certitude. Thomson renseigne une chaleur de combustion 1281.5 cal., mais l'exactitude de cette donnée est douteuse.

Stohmann n'a pas fait de mesures directes, mais il a déduit la chaleur de combustion du cumol de celle du benzol et des cuménols. Il a trouvé ainsi 1247.7 cal.

Je donne à titre documentaire les résultats que j'ai obtenus dans des mesures de chaleurs de combustion d'un pseudocumol fourni par Kahlbaum et que j'ai encore purifié par dessiccation et distillation. L'échantillon que j'ai brûlé distillait entre 172° et 172°1.

Digitized by Google

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour amorce et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	0gr8479	0gr0346	0gr008	2728.35	19.9808	16.674	3.3068	0.0364	352 74	10338 42	
2	0gr70697	0gr0286	0gr003	2728 25	19.386	16 610	2 776	0.0267	291 42	10403.16	
3	0gr7078	0gr0282	0gr0032	2728.89	18.6101	15.840	2.7701	0.0307	292 11	10385 65	
										Moyenne : 10373.74	1244.48

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 1246.5 cal.

Chaleur de formation. . . . . 16.24 cal.

Digitized by Google

La chaleur de combustion que j'ai trouvée concorde à $^1/_{1000}$ près avec celle qu'avait calculée Stohmann.

La chaleur de formation du fluorpseudocumol *solide* est supérieure de 20 cal. à celle du pseudocumol liquide.

Laboratoire de chimie générale de l'Université.
Gand, le 1er octobre 1907.

Le dosage des aldéhydes au spectroscope;
par Pierre Bruylants, étudiant à l'Université de Louvain.

I. — Dosage du citral dans l'essence de citron.

Dans une note (*) que nous avons eu l'honneur de présenter récemment à la Classe des sciences, nous avons donné la description d'une réaction spectrale permettant de caractériser la majeure partie des aldéhydes, en les différenciant des cétones.

Cette réaction peut être appliquée quantitativement et servir au dosage des aldéhydes; elle est très sensible, en effet, et très constante, c'est-à-dire que dans de faibles limites, toutes choses étant égales, l'intensité et le moment d'apparition de la réaction sont proportionnels à la quantité d'aldéhyde réagissante. Appliquée au dosage des aldéhydes dans les huiles essentielles, cette réaction donne des résultats très exacts : ceci résulte d'un grand nombre d'essais pratiqués tant sur des huiles essentielles naturelles que sur des mélanges des constituants de ces essences.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 3, 1907, p. 217.

Digitized by Google

Nous nous occuperons ici de la détermination quantitative du citral dans les essences de citron.

A l'heure actuelle, on a isolé comme composants de cette essence les corps que voici, abstraction faite de ceux qui ne sont pas entraînables par la vapeur d'eau :

Des terpènes : limonène, camphène, phellandrène, pinène et un sesquiterpène ;

Un alcool : le terpinéol ;

Des éthers : acétate de linalyle et de géranyle ;

Des aldéhydes : citral, citronellal, aldéhydes octylique et nonylique ;

Enfin, une acétone : la méthyl-hepténone.

On a proposé un grand nombre de procédés de dosage du citral dans l'essence de citron ; il est intéressant d'en parcourir brièvement le cycle ; c'est une preuve de la difficulté du problème à résoudre et de l'intérêt qui s'y trouve attaché.

La première méthode, préconisée depuis longtemps, consiste à agiter un volume déterminé d'essence avec une solution de bisulfite de sodium et à observer la diminution de volume qui en résulte : elle devrait correspondre à la proportion de citral qui forme avec le bisulfite alcalin une combinaison soluble dans l'eau. Cette méthode a été reprise et perfectionnée il y a quelques années par MM. Soldaïni et Berté (*) : ils emploient le bisulfite de potassium, opèrent toujours dans les mêmes conditions et avec un appareil spécial muni d'une pipette cylindrique divisée en $^1/_{40}$ de centimètre cube.

Tout récemment encore, MM. Kremers et Brandel (**)

(*) Soldaïni et Berté, *Bolletino chimico-farmaceutico*, 38, 537.

(**) Kremers et Brandel, *Pharm. Review*, 22 (1904), 15, 72.

Digitized by Google

ont repris cette méthode, en variant quelque peu le mode opératoire.

Il résulte de l'examen seul de pareils procédés qu'ils ne peuvent donner des résultats suffisamment exacts. Un réactif aqueux destiné à extraire de si minimes quantités d'aldéhydes renfermées dans de si fortes proportions de terpènes, ne saurait avoir une action complète, et les résultats doivent nécessairement varier avec les conditions dans lesquelles on opère.

Les chimistes de la maison Schimmel et C°, de Miltitz, s'expriment d'ailleurs dans ce sens : d'après eux, la méthode au bisulfite sodique, qui donne des résultats satisfaisants pour l'estimation d'essences riches en aldéhydes, ne peut être employée ici, vu la faible proportion de citral; même des opérations conduites dans des conditions identiques ne fournissent pas des résultats concordants (*).

De même avec la méthode de MM. Soldaïni et Berté, on n'obtiendrait que des résultats approximatifs. La méthode préconisée par MM. Kremers et Brandel ne donnerait pas des résultats plus exacts : les causes d'erreur sont exagérées ici, non seulement par la faible proportion de citral contenue dans l'essence de citron, mais encore par le fait qu'on opère sur de si faibles quantités d'essence (**).

Un autre procédé, dû à M. Walter (***), est basé sur la production de citraloxime. On fait agir à l'ébullition une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine de

(*) *Bulletin sem. Schimmel*, avril-mai 1900-24.
(**) *Ibid.*, avril-mai 1904-50.
(***) *Pharmaceutische Centr. Halle*, 40-621.

Digitized by Google

titre connu sur une quantité déterminée d'essence de citron, en présence d'un peu de bicarbonate de sodium.

La réaction terminée, on titre l'excès de chlorhydrate d'hydroxylamine au moyen de soude décinormale ; on a ainsi, par différence, le chlorhydrate d'hydroxylamine entré en réaction et la quantité d'aldéhydes correspondante. Aux fins de vérifier l'exactitude de la méthode proposée par M. Walter, nous l'avons appliquée à des mélanges, en proportions connues, de citral dans le citrène. Nous avons toujours obtenu des résultats trop élevés ; ceux-ci varient d'ailleurs avec la durée d'ébullition des solutions et principalement avec la quantité de bicarbonate de sodium employée.

Les résultats, pour des mélanges à 5 et 6 % de citral dans le citrène, variant ordinairement d'une unité et même plus pour cent, cette méthode n'est donc pas applicable pour des dosages aussi rigoureux que doivent l'être ceux du citral dans l'essence de citron.

MM. Benedikt et Stracke (*) se servent de la phénylhydrazine comme réactif de dosage des aldéhydes dans les huiles essentielles.

On fait agir sur l'essence une quantité connue de phénylhydrazine, on oxyde l'excès de réactif à l'aide de la liqueur de Fehling et on mesure le volume d'azote dégagé dans cette oxydation. On a ainsi, par différence, la quantité de réactif employée et la teneur en aldéhydes de l'essence à analyser.

M. Watson-Smith (**) a modifié ce procédé en ce qui concerne l'entraînement de l'azote : on le balayait autre-

(*) *Monatshefte für Chemie*, 14, 273.
(**) *Chem. News*, 93-83.

Digitized by Google

fois à l'aide de vapeur d'eau, il le fait au moyen de gaz carbonique.

Ces deux méthodes, dont le mode opératoire est compliqué, donnent des résultats assez concordants pour des essences riches en aldéhydes, sans cependant présenter aucun avantage sur les méthodes au bisulfite. Comme ces dernières, elles deviennent inapplicables dans le cas de l'essence de citron, et cela vu la faible teneur en aldéhyde de cette essence et l'action incomplète du réactif aqueux.

M. Parry (*) publie également une méthode de dosage du citral dans l'essence de citron. Elle est basée sur la transformation du citral en sel sodique de l'acide citralidène cyanacétique, sous l'action d'une solution d'acide cyanacétique et de soude caustique.

On enrichit, au préalable, la portion d'essence sur laquelle on opère, en la soumettant à la distillation dans le vide. Une quantité déterminée du résidu, qui représente environ $^1/_8$ de l'essence employée, est traitée par la solution d'acide cyanacétique et de soude caustique : après agitation, on mesure la diminution de volume de l'essence; celle ci devrait correspondre à la proportion de citral, l'acide citralidène cyanacétique étant soluble dans la soude caustique.

M. Parry commence par enrichir en aldéhydes la portion d'essence sur laquelle il opère; il diminue ainsi les causes d'erreur provenant du fait que le citral ne représente pas plus de 5 à 6 % de la totalité de l'essence. Cependant, dans cette distillation, du citral est toujours entraîné avec le terpène, et il en résulte des erreurs trop

(*) Parry, *Chemist and Druygist*, 36, 1900; 376.

Digitized by Google

notables pour que cette méthode puisse s'appliquer à un dosage aussi rigoureux (*); de plus, du citrène se dissout avec les aldéhydes dans la solution alcaline d'acide cyanacétique.

D'après M. Sadtler (**), le dosage du citral dans l'essence de citron peut s'effectuer en se basant sur l'action du sulfite neutre de sodium sur le citral ; il se forme, d'après l'équation suivante, de la soude caustique et une combinaison dihydrodisulfonique soluble du citral :

$$C_9H_{15}CHO + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = 2NaOH + C_9H_{17}(NaSO_3)_2CHO.$$

La soude caustique mise en liberté est titrée par l'acide chlorhydrique demi-normal, en se servant d'acide rosolique comme indicateur.

Les acides libres de l'essence sont neutralisés au préalable.

Il résulte des essais faits au laboratoire de la firme Schimmel (***) que la méthode de M. Sadtler laisse à désirer en ce qui concerne le titrage de la soude caustique mise en liberté dans la réaction; la coloration rouge de l'acide rosolique, que l'auteur préconise comme indicateur, passant graduellement au rose toujours plus clair, il n'est pas possible de distinguer nettement la fin de la réaction.

M. Burgers (IV) utilise la même réaction que M. Sadtler,

(*) D'après Schimmel, dans la distillation destinée à l'enrichissement de l'essence de citron, il y aurait entraînement d'une quantité de citral pouvant atteindre 0.7 à 1 °/o du produit distillé.

(**) SADTLER, *Amer. Journ. Pharm.*, 76, 1904; 84.

(***) *Bull. sem. Schimmel*, avril 1904, 52.

(IV) *The Analyst*, 29 (1904), 78.

Digitized by Google

mais au lieu de titrer la soude caustique formée, il mesure, après neutralisation par l'acide acétique, la diminution de volume de l'essence : elle correspond aux portions aldéhydiques solubles sous leur forme dihydrodisulfonique. De plus, l'auteur recommande d'enrichir, au préalable, en citral la portion d'essence sur laquelle on opère, ce qui se fait par distillation dans le vide.

La méthode de M. Burgers, basée sur l'absorption du citral par un réactif aqueux, présente les mêmes inconvénients que les méthodes au bisulfite, à la phénylhydrazine et à l'acide cyanacétique, c'est-à-dire le fait d'une réaction nécessairement incomplète. M. Burgers tend à y remédier par l'enrichissement préalable de l'essence, mais ceci implique, comme dans la méthode de M. Parry, des pertes toujours assez notables, vu la faible teneur en aldéhydes des produits à analyser.

M. Romeo (*) se base sur le fait que le citral réagit avec une solution de sulfites neutre et acide de sodium, pour donner une combinaison trihydrotrisulfonique soluble, d'après l'équation suivante :

$$C_9H_{15}CHO + 2Na_2SO_3 + NaHSO_3 + 2H_2O = 2NaOH + C_9H_{17}(NaSO_3)_2C\text{-}OHNaSO_3$$

$$2NaOH + 2NaHSO_3 = 2Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

Trois molécules de sulfite acide correspondent donc à une molécule de citral. On établit le titre d'une solution de sulfites neutre et acide de sodium, puis on chauffe quelques centimètres cubes d'essence avec cette solution

(*) Romeo, *Une novo metodo di determinazione quantitativa del citral.* Messine, 1905.

Digitized by Google

titrée. On détermine ensuite par titrage, en se servant d'acide rosolique comme indicateur, la quantité de sulfite acide employée; celle-ci donnerait la proportion de citral.

La méthode de M. Romeo est pratiquement inapplicable, et cela pour la même raison que la méthode de M. Sadtler : il est impossible d'opérer un titrage exact et, par conséquent, de déterminer la quantité de sulfite acide entrée en réaction.

Il est même très difficile d'établir le titre de la solution des sulfites neutre et acide recommandée par l'auteur (*).

M. Chace (**) met à profit, pour le dosage du citral, la propriété que possèdent les aldéhydes de rougir la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. On détermine la proportion de citral contenue dans l'essence de citron par des essais comparatifs, en opérant avec des solutions titrées d'aldéhyde.

Ce procédé de dosage, qui semble donner des résultats suffisamment exacts pour la détermination quantitative de solutions alcooliques ou terpéniques de citral, lorsqu'on procède comparativement et que l'on reste dans certaines limites de quantité, ne peut s'appliquer dans le cas d'une essence naturelle : la coloration rouge, en effet, est voilée par les matières insolubles de l'essence, et les résultats peuvent varier de plus d'une unité pour cent.

D'après M. Chace lui-même, l'auteur de ce dosage, ces

(*) *Bull. sem. Schimmel*, octobre 1905, 30.

(**) CHACE, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 28 (1906); 1472.

Digitized by Google

erreurs sont trop considérables pour que ce procédé puisse servir à l'estimation de ces essences.

Enfin, M. Berté (*) propose de doser indirectement le citral dans l'essence de citron, en se basant sur la connaissance du pouvoir rotatoire des constituants de l'essence. Il détermine successivement la déviation polarimétrique de l'essence comme telle et de l'essence privée d'aldéhydes, par un traitement assez long et à chaud, au bisulfite de potassium.

Encore une fois ici, l'examen seul d'une pareille méthode montre qu'elle est inapplicable pour des dosages rigoureux. On se rend aisément compte de ce que, comme dans les procédés de dosage volumétrique au bisulfite, le réactif aqueux employé ne peut extraire complètement ces minimes quantités d'aldéhydes emprisonnées dans le terpène.

D'ailleurs, les chimistes de la « London Essence C° », qui s'étaient servis de cette méthode dès 1898, ont dû l'abandonner parce qu'elle ne donnait pas des résultats assez rigoureux. D'après eux, en effet, la complète absorption du citral dépend trop des conditions dans lesquelles on opère (**).

*
* *

Nous croyons avoir cité les différents procédés préconisés jusqu'à l'heure actuelle. On a donc cherché sans succès à utiliser, pour le dosage du citral, outre des

---

(*) Berté, *Chem. Zeitung*, 29, 805.
(**) *Chemist and Druygist* (1905), 66, 744.

Digitized by Google

réactions spéciales basées sur sa nature de composé non saturé, la plupart des propriétés générales des aldéhydes : combinaisons bisulfiques, aldoximes, hydrazones, combinaisons cyano-acétiques, et jusqu'à la propriété qu'elles ont de rougir la rosaniline bisulfitée, alors même que les procédés de dosage des aldéhydes solubles, basés sur cette action, ne donnent des résultats satisfaisants que pour autant que l'on opère toujours comparativement et que l'on reste dans des limites déterminées.

On ne connaît donc actuellement aucune méthode assez rigoureuse pour pouvoir servir au dosage du citral dans les essences naturelles de citron.

MM. P. Jeancart et C. Satie s'expriment à ce propos de la façon suivante, dans l'article : *La chimie des parfums en 1905*, qu'ils publient dans la *Revue générale de chimie pure et appliquée* (avril 1906) :

« Le dosage des aldéhydes (des acétones et des alcools tertiaires) est toujours à l'ordre du jour, ainsi que nous le faisions remarquer dans notre revue de 1903. Chaque année, au sujet du dosage des aldéhydes, on publie quelques méthodes qui reposent toutes sur l'action du bisulfite de sodium sur les aldéhydes (?). Pour doser de petites quantités d'aldéhydes, on propose bien des procédés ingénieux. Mais toutes ces méthodes, qui donnent toujours d'excellents résultats d'après leurs auteurs, ne tardent pas à être abandonnées par tous ceux qui cherchent surtout l'exactitude. »

Le procédé à l'analyse spectrale que nous proposons, aura-t-il le sort de ceux qui l'ont précédé? Nous nous flattons pourtant d'avoir obtenu des résultats exacts; nous en donnerons la preuve plus loin.

Digitized by Google

Il faut nécessairement, pour doser le citral au spectroscope, avoir une certaine habitude du maniement de l'appareil; il faut, d'autre part, avoir exécuté quelques fois les diverses opérations que nous allons décrire; mais nous croyons que dans ces conditions, on obtiendra constamment des données correspondant à la teneur réelle en citral des essences de citron.

Le dosage au spectroscope est, certes, encore rendu inexact par le fait que les autres aldéhydes de l'essence réagissent sur l'hémoglobine, comme le citral lui-même. Cependant, les proportions de ces corps : citronellal et aldéhydes octylique et nonylique, existant à côté du citral, sont très minimes et pour ainsi dire négligeables : mais puisqu'elles semblent avoir une influence réelle sur la nature de l'arome de l'essence, on peut les doser comme citral. Remarquons, de plus, que la plupart des méthodes proposées jusqu'ici devraient donner non seulement les quantités des corps de nature aldéhydique, mais encore celles des composés de nature cétonique.

Nous avons eu à vaincre, au début, certaines difficultés provenant tout aussi bien de la composition des essences artificielles préparées par nous, et de la nature des réactifs employés, que des conditions d'illumination de l'appareil dont nous nous servons. Celles-ci vaincues, le travail nous semble très pratique et les résultats certains.

L'analyse que nous avons faite d'une essence artificielle, préparée à notre demande au laboratoire de la firme Schimmel, de Leipzig, et dont la composition nous a été révélée alors que nous avions fait parvenir les résultats obtenus, nous en semble une garantie sérieuse.

Digitized by Google

Dans une lettre que nous lui adressions le 14 novembre 1906, nous faisions connaître à la firme Schimmel, dans les termes suivants, la teneur en aldéhydes de l'essence artificielle qu'elle nous avait préparée :

« Ce produit en renferme moins de 5 °/₀ et plus de 4.7 °/₀ : la teneur vraie se rapproche de 4.9 °/₀. »

Une lettre datée du 17 novembre nous donnait la composition du mélange. C'est la suivante :

Pinène	0.50
Méthylheptenone	0.15
Acétate de linalyle	0.15
Acétate de géranyle	0.15
Aldéhyde octylique	0.10
Aldéhyde monylique	0.10
Citral (97 °/₀)	2.60
Limonène	50.00

Ce produit renferme 5.06 °/₀ d'aldéhyde. L'erreur dans cette détermination est donc de 0.16 °/₀ d'essence. Ajoutons que ce dosage a été fait au moyen d'un instrument encore très défectueux : un spectroscope où nous avions cherché à établir nous-même, en vue de comparer exactement deux spectres d'absorption, la division du champ en deux parties égales superposées, et l'identité de lumière dans ces deux parties.

Nous nous servons maintenant d'un excellent instrument que nous décrirons plus loin et qui nous a été fourni par M. Pellin, l'ingénieux constructeur de Paris.

Digitized by Google

*
* *

Dans l'exposé de ce procédé de dosage, nous examinerons successivement les instruments nécessaires, les réactifs, la réaction spectrale appliquée au dosage, le mode opératoire, et, enfin, les résultats que nous avons obtenus.

Les instruments.

L'appareil spectroscopique dont nous nous servons est le spectrophotomètre de M. d'Arsonval, construit par la maison Pellin, de Paris.

Il est constitué : 1° d'un spectroscope monoprisme; on le choisit peu dispersif; l'intensité et la netteté des bandes d'absorption, en effet, semblent être inversement proportionnelles au pouvoir dispersif du prisme; 2° d'un photomètre, formé essentiellement de deux systèmes de collimateur, lentilles et prismes à réflexion totale, destinés à diviser exactement le champ du spectroscope en deux parties égales superposées. Les collimateurs sont en relation par une crémaillère mue par une vis graduée; on peut, de cette façon, éclairer identiquement les deux parties du champ : on est alors au zéro de la graduation; on peut également augmenter ou diminuer l'éclairement d'une partie du champ en le modifiant proportionnellement dans l'autre partie.

On éclaire l'instrument par réflexion, au moyen d'une forte lampe Auer; on dispose devant les collimateurs un miroir destiné à y réfléchir les rayons de la source lumineuse. Nous adaptons devant les collimateurs un support

Digitized by Google

à rainures, dans lesquelles peuvent être glissées les cuvettes renfermant la solution sanguine et les réactifs.

Les cuvettes sont à faces parallèles et choisies de largeur absolument égale : environ 5 à 6 millimètres; leur hauteur est à peu près celle de la fente des collimateurs devant lesquels elles se trouvent adaptées.

Nous nous servons aussi de burettes, d'une contenance de 2 centimètres cubes environ, graduées au centième de centimètre cube, et munies d'un robinet.

Enfin, nous employons aussi des petits tubes à réaction, d'une contenance de 15 centimètres cubes environ, allongés et munis d'un pied.

Les réactifs.

Ce dosage exige comme réactifs :

1° La *solution sanguine :* pour la préparer, on se sert de sang de porc défibriné, frais, de densité 1055 environ; on en fait une solution à 3 °/₀; elle présente, au spectroscope, les deux bandes caractéristiques de l'oxyhémoglobine;

2° Le *sulfure ammonique :* on le prépare en traitant un volume déterminé d'ammoniaque de D. 0.94 par l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, on y ajoute un volume d'ammoniaque un peu plus considérable que le premier; on obtient ainsi un sulfure assez fortement ammoniacal qui, exposé quelques jours à l'action de la lumière, sera apte à fournir, avec les aldéhydes, la réaction à l'hémoglobine.

Le sulfure ammonique fraîchement préparé, sulfure

Digitized by Google

neutre ou hydrosulfure, ne peut servir; on ne constate, en effet, aucun phénomène spectral caractéristique lorsqu'on traite une solution sanguine par un tel produit et une aldéhyde : l'oxyhémoglobine se réduisant en hémoglobine, on ne voit apparaître au spectroscope que la bande de Stockes. Cependant ces sulfures, principalement le composé fortement ammoniacal, exposés quelques jours à la lumière, se modifient peu à peu et deviennent aptes à transformer avec les aldéhydes l'hémoglobine en hémochromogène. D'autre part, au bout d'un temps assez long, cette propriété, acquise sous l'influence de la lumière, s'altère et finit par se perdre complètement.

Dans l'interprétation de la réaction des aldéhydes sur l'hémoglobine, il faut donc attribuer au sulfure ammonique un rôle plus profond que celui de simple réducteur : il semble que la réaction devienne possible en présence d'un élément qui prend naissance dans le sulfure ammonique, sous l'influence de la lumière, mais qui s'altère et se détruit sous son influence prolongée;

3° Les *liqueurs types de citral :* on fait des solutions à 3, 4 et 5 °/₀ de citral, dans l'essence décitralée. On obtient ainsi des essences artificielles, de composition assez analogue à celle des essences de citron à analyser.

L'essence décitralée s'obtient en distillant, sous la pression ordinaire, une portion d'essence et en recueillant ce qui passe en dessous de 172°.

Ce produit est rectifié : la réaction à l'hémoglobine montre qu'il ne renferme plus d'aldéhydes; il peut, dès lors, servir à faire ces solutions de citral;

Digitized by Google

4° De l'*alcool à 94° privé d'aldéhyde :* il sert à dissoudre l'essence à analyser et les liqueurs types. Ces solutions se font toujours de la même façon, c'est-à-dire 1 centimètre cube d'essence ou du type pour 5 centimètres cubes d'alcool. Elles doivent se faire immédiatement avant d'opérer et être renouvelées chaque fois, car elles perdent rapidement leur action sur l'hémoglobine : il y a là manifestement combinaison de l'aldéhyde avec le dissolvant.

Pour obtenir l'alcool privé d'aldéhyde, on le chauffe à reflux d'abord, sur la potasse caustique, ensuite pendant quelques heures sur le chlorhydrate de métaphénylènediamine. Par distillation, on l'obtient alors prêt à l'usage.

Application de la réaction spectrale au dosage des aldéhydes.

La réaction qui se produit lorsqu'on traite une solution sanguine par une aldéhyde et le sulfure ammonique jaune, comme nous l'avons montré précédemment (*), se manifeste au spectroscope par la production des bandes d'absorption de l'hémochromogène.

On voit, au commencement de la réaction, les deux bandes de l'hémoglobine oxygénée faiblir et une troisième bande apparaître au milieu des deux premières.

Au point de vue de l'application au dosage des aldéhydes, cette phase du phénomène suffit. On se basera, en

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 3, 1907, p. 217.

Digitized by Google

effet, sur le moment d'apparition de cette bande médiane pour déterminer par comparaison la quantité d'aldéhydes existant dans une essence. Un grand nombre d'essais ont montré que le moment d'apparition de cette bande est en relation avec la quantité d'aldéhydes réagissantes, le temps qu'elle met à se former étant inversement proportionnel à la quantité d'aldéhydes.

Dans ces opérations, la quantité de réactif aldéhydique nécessaire au dosage n'est pas toujours suffisante pour produire la réaction spectrale complète, c'est-à-dire le remplacement du spectre d'absorption de l'hémoglobine par celui de l'hémochromogène. On n'observera alors que trois bandes; celles-ci, au bout d'un certain temps, se confondront en une seule, l'hémoglobine oxygénée se réduisant sous l'influence du sulfure ammonique.

Le mode opératoire.

Ce dosage à l'hémoglobine se compose d'un essai préliminaire destiné à renseigner sur la teneur approximative en aldéhydes de l'essence à analyser, et d'une seconde série d'essais destinée à en déterminer la teneur exacte.

Il consiste essentiellement à traiter dans des conditions absolument identiques une même quantité de solution sanguine renfermant du sulfure ammonique, par l'essence à analyser et par la liqueur type, et à observer ensuite le phénomène spectral.

Il se pratiquera donc le plus exactement en opérant à

Digitized by Google

deux, de manière à faire agir au même moment sur les solutions sanguines et le sulfure ammonique et les solutions alcooliques d'essence et de liqueur type. On prépare une série de tubes à réaction renfermant chacun 9 centimètres cubes de solution sanguine, les burettes graduées au centième de centimètre cube et destinées à recevoir les solutions alcooliques d'essence et de type, enfin deux burettes graduées ordinaires renfermant le sulfure ammonique jaune.

Essais préliminaires.

Une des burettes graduées au centième renferme la solution alcoolique de l'essence à analyser, l'autre la solution alcoolique de l'essence type à 5 °/₀ de citral (*).

Chacun des opérateurs laisse couler, en même temps, dans un tube à réaction renfermant les 9 centimètres cubes de solution sanguine, 1 centimètre cube de sulfure ammonique; puis, sans agiter chacun d'eux, y introduit au même moment les réactifs aldéhydiques, lentement et en inclinant les tubes à réaction de manière à superposer les solutions. Dans le premier essai, on introduira ainsi, au moyen des burettes graduées au centième, 0cc15 de chacune des solutions alcooliques. On agite ensuite les tubes à réaction d'une façon identique et pendant le même laps de temps, une demi-minute environ. On

(*) Rappelons que ces solutions se font toujours dans la proportion de 1 centimètre cube d'essence ou de type pour 5 centimètres cubes d'alcool, et qu'elles doivent être fraîchement préparées.

Digitized by Google

attend que les produits insolubles soient venus surnager et on pipette les parties inférieures pour en remplir les petites cuvettes spectroscopiques. On observe alors le phénomène au spectrophotomètre. Si l'on a opéré assez rapidement, on constatera d'abord la présence des bandes de l'oxyhémoglobine dans les deux parties du champ. On voit apparaître ensuite la bande médiane annonçant la première phase de la réaction : au même moment dans les deux parties du champ, si les quantités d'aldéhydes de l'essence et de la liqueur type sont absolument identiques ; à des moments différents, dans le cas contraire.

Il est facile, vu la superposition exacte des deux spectres d'absorption, d'observer une différence même minime dans le moment d'apparition de ces bandes médianes.

Dans les essais ultérieurs, on augmentera successivement d'un centième de centimètre cube la quantité de solution alcoolique de l'essence à analyser, si le premier essai a montré que celle-ci renferme moins d'aldéhydes que le type ; dans le cas contraire, on la diminuera de la même façon en continuant à opérer avec la même quantité de solution alcoolique de liqueur type, soit $0^{cc}15$. On arrive ainsi, après quatre ou cinq essais, à déterminer d'une façon approchée la teneur en aldéhydes de l'essence de citron.

Dosage exact.

Dans la seconde série d'essais, destinée à déterminer la proportion exacte d'aldéhydes, on opère au moyen d'une liqueur type dont la composition se rapproche le

Digitized by Google

plus possible de celle de l'essence et choisie en se basant sur les indications fournies par l'essai préliminaire.

On opère d'une façon différente suivant que l'essence renferme plus ou moins de 5 °/₀ d'aldéhydes.

Lorsque l'essence renferme moins de 5 °/₀ d'aldéhydes, on choisit une des liqueurs types à 3 ou à 4 °/₀ de citral dans l'essence décitralée. On procède à quelques essais avec les solutions alcooliques de l'essence et du nouveau type renfermant une proportion de citral très voisine de celle de l'essence, et on arrive ainsi à des déterminations très rigoureuses.

Supposons que l'essai préliminaire ait annoncé pour l'essence une teneur en citral se rapprochant de 3 °/₀. On se servira alors pour les essais ultérieurs de la solution alcoolique du type à 3 °/₀. Dans le premier essai, on traitera les solutions sanguines par 0cc20 des solutions alcooliques d'essence et de type; le moment d'apparition de la bande médiane indiquera si, pour une même quantité de liqueur type, il faut augmenter ou diminuer celle de la solution alcoolique d'essence. Après trois ou quatre essais, on aura pu déterminer exactement les rapports existant entre les deux solutions alcooliques avec lesquelles on a opéré : on en déduira la quantité de citral de l'essence à analyser.

Si, au contraire, les premiers essais ont montré que l'essence renferme plus de 5 °/₀ d'aldéhydes, on procédera à une dilution préalable de cette essence dans l'essence décitralée, de manière à ramener son titre en aldéhydes à 5 °/₀ environ. On traitera ensuite, comme dans les premiers essais, la solution sanguine et par la solution alcoolique de l'essence diluée et par la solution

Digitized by Google

alcoolique de la liqueur type : on opérera d'abord avec 0cc15 de chacune de ces solutions. Le moment d'apparition de la bande médiane indiquera de nouveau dans quel sens il faut modifier la quantité de solution alcoolique de l'essence diluée, en continuant à opérer avec la même quantité de solution alcoolique de l'essence type à 5 °/₀ de citral.

L'opération de dilution que nous venons de mentionner, applicable dans le cas d'une essence renfermant plus de 5 °/₀ de citral, est destinée à faciliter la comparaison exacte de l'action des solutions alcooliques de liqueur type et d'essence sur la solution sanguine.

En effet, dans le cas où les teneurs en citral de ces solutions ne sont pas assez semblables, il faut en employer des proportions trop différentes pour modifier également le réactif hémoglobine; d'où il résulte nécessairement, sur une des solutions sanguines, l'action d'une plus grande masse de terpène, pour une égale quantité d'aldéhydes. Or, bien que le terpène ne modifie en rien le spectre de l'hémoglobine, on peut observer une absorption de lumière toujours plus considérable par la solution sanguine soumise à l'action de plus de terpène.

D'autre part, dans le cas d'une essence renfermant plus de 5 °/₀ de citral, on ne pourrait, en opérant toujours avec la même quantité de solution alcoolique de l'essence naturelle, soit 0cc15, augmenter graduellement la proportion de solution alcoolique de liqueur type; on arriverait ainsi, en effet, à de si fortes quantités de citral que la réaction se produirait presque instantanément : on ne pourrait alors opérer assez rapidement pour observer l'apparition de la bande médiane.

Digitized by Google

Ces dosages, quoi qu'il en paraisse, peuvent s'effectuer très rapidement lorsqu'on a acquis l'habitude du maniement du spectrophotomètre et celle d'observer l'apparition de la bande médiane; un essai prenant, dans ces conditions, en moyenne cinq minutes, le dosage complet peut se faire facilement en une demi-heure.

Les résultats obtenus dans l'application de ce procédé de dosage sont très exacts : nous en avons la preuve dans les déterminations d'aldéhydes que nous avons faites dans un grand nombre de produits tant artificiels que naturels.

Nous avons déjà donné les résultats de l'analyse que nous avons faite d'une essence artificielle préparée au laboratoire de la firme Schimmel. Il suffirait de citer cet unique dosage pour montrer le degré d'exactitude de cette méthode; il a été exécuté, en effet, alors que la teneur en aldéhydes de ce produit nous était encore inconnue, et en nous servant, comme nous l'avons fait remarquer, d'un appareil spectroscopique très rudimentaire.

Voici les résultats des analyses de quelques essences naturelles de citron; le pourcentage en citral est toujours exprimé en volume (*) :

Essences de Messine : les dosages du citral des deux premières essences ont été faits à deux reprises, au mois

---

(*) Le pourcentage en poids, par rapport à 100 centimètres cubes d'essence, s'obtient exactement en multipliant ces chiffres par la densité du citral, 0.895; le pourcentage en poids, par rapport à 100 grammes d'essence, en divisant les chiffres ainsi obtenus par la densité moyenne de l'essence 0.850.

Digitized by Google

d'avril et le 2 juillet 1907 ; le troisième n'a été fait qu'à cette date.

Récolte de 1906	Analyse du mois d'avril	4.58 °/₀
	Analyse du 2 juillet . .	4.65 °/₀
Récolte de janvier 1905.	Analyse du mois d'avril	5.42 °/₀
	Analyse du 2 juillet .	5.52 °/₀
Récolte de novembre 1904		6.47 °/₀ (*)
Essence de Reggio = Récolte de 1906.	Analyse du mois d'avril.	5.10 °/₀
	Analyse du 2 juillet . .	5.14 °/₀

Nous avons aussi analysé quelques essences trouvées dans le commerce; elles présentaient souvent des teneurs se rapprochant de 3.5 et de 3.7 °/₀. Nous en avons analysé une dont la teneur en citral n'était que de 2.86 °/₀.

(*) Il semble résulter de l'examen de ces quelques chiffres que les teneurs en citral augmentent avec l'âge de l'essence. Le procédé à l'hémoglobine est assez précis pour déterminer si ce fait est exact. Nous nous proposons aussi de vérifier si une oxydation lente et ménagée n'aurait pas d'influence sur l'enrichissement en citral des essences de citron.

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

—

Fredericq (*Léon*) et *Heger* (*Paul*). Compte rendu du VIIe Congrès international de physiologie (Heidelberg, 13-16 août 1907). Liége, 1907; in-8°.

Lameere (*Aug.*). Le mécanisme de l'évolution. Discours prononcé à l'ouverture solennelle des cours de l'Université libre de Bruxelles, le 14 octobre 1907. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (27 p.).

Mourlon (*M.*). A propos du déblai qui s'effectue en ce moment rue du Chêne, à Bruxelles, pour les fondations d'une annexe de l'hôtel du Gouvernement provincial. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (2 p.).

— Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (5 p.).

— Le centenaire de la Société géologique de Londres. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (10 p.).

Rutot (*A.*). Extension de l'Université libre de Bruxelles. Cours de préhistoire. Bruxelles, 1907; pet. in-8° (24 p.).

— Matériaux pour servir à la détermination de l'âge des dépôts inférieurs de la terrasse moyenne des vallées du territoire franco-belge. — A propos des Éolithes du Cantal. Un deuxième cas intéressant d'antiéolithisme. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (7 p.).

— Sur la découverte de silex utilisés sous les alluvions fluviales de la haute terrasse de 100 mètres de la vallée de la Meuse. — Sur l'âge des cavernes de Grimaldi, dites grottes de Menton. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (82 p.).

— Compte rendu sommaire du Congrès de Monaco. —

Digitized by Google

Découverte d'un atelier de taille du Paléolithique ancien à Saint-Acheul, par M. Commont. — Paléolithiques fabriqués à la machine. — Les découvertes du Dr Baechler au Wildkirchli. — Les découvertes du Dr Schweinfurth en Sicile et en Tunisie. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (9 p.).

— Causeries sur les industries de la pierre avec démonstrations scientifique et pratique de l'existence de l'industrie éolithique. Paris, 1907; extr. in-8° (12 p.).

— Esquisse d'une classification de l'époque néolithique en France et en Belgique. Paris, 1907; extr. in-8° (24 p.).

— Sur la signification du gisement sous-marin de la plage du Havre. — Le Strépyien et son extension en France. — Sur l'âge du gisement de la Micoque (Vezère). — Sur l'extension du Flénusien en France. — Causerie sur les mouvements de la plaine maritime en Belgique et sur ceux du Morbihan pendant l'époque moderne. Le Mans, 1907; extr. in-8° (31 p.).

— Un peu de paléontologie. Le Mans, 1907; extr. in-8° (11 p.).

— Le cannibalisme à l'époque des cavernes en Belgique. Le Mans, 1907; extr. in-8° (8 p.).

Contreras (*Marcel de*). Les oiseaux observés en Belgique. Seconde partie : Les Ptilopaides, suivie de quelques notes complémentaires sur les Turdinés de la faune belge. Bruxelles, 1907; in-8° (XVI-130 p.).

Vandevelde (*A.-J.-J.*). Nouvelles recherches sur les ferments solubles du lait. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (VIII-87 p.).

Godeaux (*L.*). Le théorème de Grassmann dans l'espace à *n* dimensions. Amsterdam, 1907; extr. in-8° (3 p.).

— Sur la polarité dans les complexes du second degré (ordre et classe). Genève, 1907; extr. in-8° (2 p.).

Digitized by Google

Godeaux (*L.*). Sur une surface remarquable du quatrième ordre. Paris, 1907; extr. in-8° (3 p.).

— Sur le nombre de bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (2 p.).

Meunier (*Fernand*). Une nouvelle Blattide (Orth.) du Houiller de Liévin (Pas-de-Calais). Paris, 1907; extr. in-8° (2 p.).

Demoor (*J.*). Rôle de la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale (avec la collaboration de Mlle Peisser et de MM. Breuer, Hendrix et Renauld). Bruxelles, 1907; extr. in-8° (112 p.).

— Rôle des fonctions cellulaires dans le réglage de la circulation pulmonaire. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (13 p.).

— Que doit être l'expertise médico-chirurgicale d'un enfant? Bruxelles, 1907; extr. in-8° (16 p.).

Zunz (*Edgard*). Un appareil à contention pour tortues. Bruxelles, 1907; in-8° (4 p.).

— Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels (3e communication). Bruxelles, 1907; in-8° (211 p.).

Ministère des Sciences et des Arts. Exposition internationale de chasse et de pêche. Catalogue spécial du groupe III (Sciences et Arts). Anvers, 1907; pet. in-8° (217 p.).

GAND. *Botanisch Jaarboek*, 1901-1907.

LIÉGE. *Université*. Archives de l'Institut de botanique, volume IV. 1907. (Gravis, etc.) In-8°.

—

Tywonowycz (*Iwan*). Die Erde als Quelle der Wärme. Vienne, 1907; in-8° (11 p.).

Digitized by Google

Schweydar (*Wilhelm*). Ein Beitrag zur Bestimmung des Starrheitskoeffizienten der Erde. Leipzig, 1907; in-8° (37 p.).

CASSEL. *Verein für Naturkunde.* Abhandlungen und Berichte, 1907.

KÖNIGSBERG. *Physikalisch - Oekonomische Gesellschaft.* Schriften, 47. Jahrgang, 1906.

—

Darwin (*Sir George Howard*). Scientific papers, volume I : Oceanic tides and lunar disturbance of gravity. Cambridge, 1907; in-8° (XIV-463 p.).

LONDRES. *British Museum.* Catalogue of birds'eggs, volume IV. — Catalogue of Lepidoptera. Phalaenae, volume VI, text and plates. — A monograph of the Culicidoe or Mosquitoes, vol. IV. — Catalogue of the madreporarian Corals, vol. V and VI. 1905-1906. — A descriptive catalogue of the tertiary vertebrata of the Fayum, Egypt (Charles Andrews). 1906.

— *Solar physics Committee.* Report of the solar eclipse expedition to Palma Majorca, 1905. In-4°.

LIVERPOOL. *Biological Society.* Proceedings and Transactions, vol. XXI, 1907.

—

LEYDE. *Universiteit.* Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium (W. Einthoven), 2de reeks, VI. 1907.

MIDDELBOURG. *Genootschap der Wetenschappen.* Archief, 1907. — Catalogus der numismatische verzameling, 1907.

—

Digitized by Google

Association internationale de sismologie. Seismogramme des nordpazifischen und südamerikanischen Erdbebens am 16. August 1906. Strasbourg, 1907; 58 pl. in-folio.

— Begleitworte und Erläuterungen; von E. Rudolph und E. Tams. Strasbourg, 1907; in-8° (98 p. et 1 carte).

— Les tremblements de terre ressentis pendant l'année 1904; par Emilio Oddone. Strasbourg, 1907; in-8° (XII-361 p.).

— Katalog der im Jahre 1904 registrierten seismischen Störungen; von Elmar Rosenthal. Strasbourg, 1907; in-8° (145 p.).

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 9 novembre 1907.*

Correspondance.

Requêtes par lesquelles MM. les Drs Lams et Julin demandent à bénéficier des tables réservées à la Belgique, à la Station zoologique de Naples. — MM. L. Fredericq et Massart remettent leur notice sur L. Errera pour l'*Annuaire* (Remerciements). — Ouvrages offerts. — Travail Lambrechts à l'examen. 936

Bibliographie.

Archives de l'Institut botanique de l'Université de Liége, t. IV; note par Alfr. Gilkinet 938

Rapports.

Rapport de MM. Spring et Henry : (Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés; par Fréd. Swarts) . . . *ib.*
Rapports de MM. A. Jorissen et Henry : (Le dosage des aldéhydes au spectroscope; par P. Bruylants) 939, 940

Communications et lectures.

Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés (deuxième communication); par Fréd. Swarts 941
Le dosage des aldéhydes au spectroscope; par P. Bruylants . . 955

Liste des ouvrages présentés 978

Digitized by Google

S-ES-B

161

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907, N° 12

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112
1907

Digitized by Google

Digitized by Google

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1907. — N° 12.

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 7 décembre 1907.

M. C. Le Paige, directeur.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. J. Fraipont, *vice-directeur*; Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfred Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J.-B. Masius, Neuberg, A. Lancaster, C. Vanlair, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis et G. Cesàro, *membres*; Th. Durand, A. Rutot, V. Willem et Alex. de Hemptinne, *correspondants*.

M. Louis Henry motive son absence par écrit.

Digitized by Google

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre des Sciences et des Arts envoie une ampliation de l'arrêté royal suivant du 7 novembre, aux termes duquel le Gouvernement est autorisé à accepter le legs fait en faveur de la Classe des sciences par Agathon De Potter :

LÉOPOLD II, ROI DES BELGES,

A TOUS PRÉSENTS ET A VENIR, SALUT.

Vu l'expédition délivrée par le notaire Morren, à Bruxelles, du testament de M. Agathon de Potter, décédé à Saint-Josse-ten-Noode, le 30 octobre 1906, portant entre autres ce qui suit :

« N'ayant pas d'héritiers en ligne directe, je dispose de ma fortune de la manière suivante : . . . . .

» Je donne et lègue les valeurs mobilières dont je viens de régler l'usufruit en faveur de M. Borde (moins celles dont j'ai disposé dans la note mentionnée plus haut et adressée à M. Camille Guilleaume) à l'Académie royale des sciences de Belgique, aux conditions suivantes :

» 1° Elle se chargera de payer à M. Frédéric Borde, ci-dessus qualifié, le revenu de ces valeurs mobilières, sa vie durant, semestriellement et par anticipation;

» 2° Elle se chargera en outre de payer la rente viagère que je lègue à mes deux domestiques;

» 3° Au fur et à mesure que les rentes s'éteindront, elle emploiera le revenu qui lui appartiendra alors, ou

Digitized by Google

même une partie du capital, si un cas urgent se présentait :

» *A*. A récompenser des travaux scientifiques dans les domaines mathématique, physique, chimique, biologique, astronomique, etc. J'exclus expressément et formellement tout ce qui est relatif aux arts et lettres, ainsi que les sciences ou prétendues sciences historiques, morales et politiques, économiques et philosophiques, à l'égard desquelles l'Académie des sciences de Belgique, comme toutes les autres d'ailleurs, est absolument et par essence incompétente;

» *B*. A encourager ou récompenser les découvertes ayant pour résultat de faire disparaître les dangers graves qui déciment les ouvriers exerçant certaines professions;

» *C*. Et enfin, à faciliter à des travailleurs intellectuels capables, mais pauvres, soit des expériences qu'ils voudraient instituer, soit la publication des résultats de leurs recherches.

» Il est bien entendu que l'Académie prélèvera sur le capital à elle légué, les droits dont elle serait frappée à raison de son legs. »

Vu l'avis favorable de la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique;

Vu les articles 910 et 937 du Code civil;

Sur la proposition de Notre Ministre des Sciences et des Arts,

Nous avons arrêté et arrêtons :

Article premier. — Notre Ministre des Sciences et des Arts est autorisé à accepter, au nom du Gouverne-

Digitized by Google

ment, pour l'Académie royale de Belgique, le legs fait par M. Agathon de Potter.

Art. 2. — Notre Ministre des Sciences et des Arts est chargé de l'exécution du présent arrêté.

Donné à Laeken, le 7 novembre 1907.

(*signe*) LÉOPOLD.

Par le Roi :

Le Ministre des Sciences et des Arts,

(*signé*) Baron Descamps.

Pour expédition conforme :

Le Directeur délégué,

(*signé*) Remy.

— Le même Ministre demande l'avis de la Classe sur les requêtes par lesquelles MM. les Drs Nolf et Lebrun sollicitent la faveur de pouvoir occuper, chacun, en 1908, une des tables belges de la Station zoologique de Naples. — Renvoi à MM. Van Beneden, Van Bambeke, Plateau et Fredericq.

— M. le Ministre de l'Industrie et du Travail envoie une ampliation de l'arrêté royal du 13 novembre qui nomme MM. De Heen, L. Fredericq et Henry, de la Classe des sciences, V. Brants et A. Rolin, de la Classe des lettres et des sciences morales et politiques, membres du jury chargé de juger le VIIIe concours pour le prix fondé par le Dr Guinard.

Digitized by Google

— M. Ed. Suess, président de l'Association internationale des Académies, envoie les dix exemplaires réglementaires du compte rendu de l'assemblée générale dernière, qui s'est tenue à Vienne, du 29 mai au 2 juin.

— M. le Ministre de l'Intérieur envoie, pour la Bibliothèque de l'Académie : *Le Livre d'or de l'Exposition universelle et internationale de 1905. Histoire complète de l'Exposition de Liége;* par Gustave Drèze, tomes I et II.

— M. le Ministre de la Guerre envoie : *Carte topographique de la Belgique à l'échelle du 40,000e*, nouvelle édition en couleurs; 1re livraison, 18 feuilles in-plano.

— M. le Ministre de l'Instruction publique d'Italie fait don à l'Académie, au nom de son Gouvernement, des volumes III (2e partie) et XIX des *Opere di Galilei.*

— Hommages d'ouvrages :

1° *État Indépendant du Congo. Mission Émile Laurent (1903-1904). Énumération des plantes récoltées par Émile Laurent, avec la collaboration de M. Marcel Laurent, pendant sa dernière mission au Congo;* par E. De Wildeman, fascicules I et V;

2° *Annuaire astronomique de l'Observatoire royal de Belgique, 1908;* par G. Lecointe;

3° *Les progrès de la photographie astronomique;* par P. Stroobant.

— Remerciements.

— Sur la demande de M. Bruno-Joseph Thomas, son

Digitized by Google

travail manuscrit sur le volcanisme et sa lettre datée du 17 novembre 1907 seront considérés comme billets cachetés et conséquemment déposés dans les archives.

— Travaux manuscrits présentés :

1° *Sur les involutions du quatrième ordre;* par J. Fairon, répétiteur à l'Université de Liége. — Commissaires : MM. J. Deruyts et Neuberg;

2° *Essai de solution du théorème de Fermat :* Au-dessus du carré, il n'y a pas de puissance décomposable en deux puissances de même indice que la première; par A. Brasseur, ingénieur honoraire des mines, à Bruxelles. — Commissaire : M. de la Vallée Poussin.

RAPPORT.

Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux; par W. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« L'auteur a déterminé le poids moléculaire de l'oxyde uraneux par la calcination du bromure d'uranyle. Cinq opérations ont été faites; elles conduisent à la valeur moyenne 272.5.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

Digitized by Google

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

—

Sur l'âge des squelettes de mineurs néolithiques d'Obourg et de Strépy; par A. Rutot, correspondant de l'Académie.

Parmi les ossements humains compris dans les importantes collections d'âge néolithique exposées dans les galeries publiques du Musée royal d'histoire naturelle, ceux recueillis dans les travaux effectués par les populations néolithiques, pour l'exploitation du silex destiné à la confection de l'outillage, excitent généralement l'intérêt des visiteurs.

Ces ossements proviennent de Spiennes, d'Obourg et de Strépy.

Ceux rencontrés à Spiennes ont été recueillis par G. Neyrinck, vers 1868, dans les travaux d'exploitation du silex, puits et galeries, découverts lors du creusement de la tranchée dite « de Spiennes » du chemin de fer de Mons à Binche (1).

---

(1) Les travaux des mineurs néolithiques de Spiennes ont été très bien décrits et figurés par A. Briart et F.-L. Cornet, dans leur travail *Sur l'âge de la pierre polie et les exploitations préhistoriques du silex dans la province de Hainaut.* (Compte rendu du Congrès international d'anthropologie et d'archéologie préhistoriques. Session de Bruxelles, 1872.)

Digitized by Google

L'attention, sur de tels objets, n'était guère attirée à cette époque; sans doute, bien des pièces précieuses ont été détruites ou mutilées, et ce qui nous en est resté consiste en diverses parties du squelette d'un enfant de douze à quatorze ans et en un maxillaire inférieur d'homme.

Ces débris ayant été rencontrés au fond des puits et des galeries souterraines, dont la profondeur sous le sol peut atteindre 12 mètres, appartiennent vraisemblablement à des victimes d'accidents du travail et surtout d'éboulements.

Avec ces restes humains, on a trouvé des pics à une ou à deux mains en bois de cerf, ainsi que des instruments en silex de 20 à 25 centimètres de longueur, dérivés souvent de nuclei de débitage des lames, pointus à une extrémité et portant, à l'autre, une partie à aspérités abattues par martelage et formant manche ou poignée.

Ces outils ont été interprétés, à juste titre, comme des pics à main pour l'abatage de la craie entourant les silex et servant ainsi concurremment avec les pics en bois de cerf déjà signalés.

Dans les travaux souterrains de Spiennes, le nombre de pics en silex dépasse de beaucoup celui des pics en bois de cerf.

Il est admis par tous les préhistoriens que les silex extraits étaient débités et taillés sur le plateau voisin, où existe, du reste, l'emplacement d'un vaste atelier de taille, bien connu sous le nom de « Champ à Cayaux » et où, avec des millions d'éclats, on a recueilli des centaines de haches taillées à divers stades d'achèvement, depuis les simples ébauches jusqu'aux pièces parfaitement travaillées à petits éclats et destinées à être polies.

Il n'est donc pas un instant douteux qu'à Spiennes,

Digitized by Google

nous soyons en présence d'un ensemble dont l'âge est nettement indiqué par la présence des haches et des hachettes à section biconvexe, les unes taillées, les autres plus ou moins polies.

Cet âge est celui dit « de la pierre polie », que l'on désigne d'habitude sous le nom impropre de « Robenhausien ».

Une étude comparative de l'industrie des Palaffites de la Suisse et notamment de la station de Robenhausen, avec celle de l'époque de la pierre polie en Belgique, en France et en Scandinavie, m'a montré que le « Robenhausien » de Belgique n'a guère de points communs avec le type de Robenhausen et qu'il en est de même pour les deux stades successifs de la pierre polie en Scandinavie.

Je propose donc d'abandonner le nom de Robenhausien, qui ne convient guère qu'au facies spécial aux Palaffites (1), et de donner au stade inférieur de la pierre polie, avec haches à section biconvexe, le nom de *Spiennien*, tandis que le stade supérieur, à hache à section rectangulaire, si bien développé en Scandinavie, recevrait le nom de *Scandinavien* (2).

---

(1) Je suis d'avis, après comparaison, que le Robenhausien à facies palaffitique correspond simplement au stade supérieur de l'époque de la pierre polie, c'est-à-dire au *Scandinavien;* on conçoit, dès lors, que le nom Robenhausien ne puisse convenir pour désigner l'ensemble de l'époque de la pierre polie.

(2) C'est surtout à M. le Dr O. Montelius, directeur du Musée de Copenhague, que je dois la connaissance des caractères distinctifs entre les deux stades successifs de l'époque de la pierre polie en Scandinavie.

Digitized by Google

Dès lors, les ossements des mineurs de Spiennes appartiendraient donc, sans conteste, au stade inférieur de l'époque de la pierre polie, ou *Spiennien*.

Les autres débris humains du Musée royal d'histoire naturelle, retirés de travaux d'exploitation du silex, proviennent d'Obourg et de Strépy.

Ils sont beaucoup plus importants que ceux de Spiennes, car ils consistent en squelettes à peu près complets de mineurs, pour lesquels il n'existe aucun doute qu'ils ont péri lors d'éboulements.

J'ai donné récemment (1), dans une note spéciale, tous les renseignements relatifs à ces malheureuses victimes du travail, y compris des photographies montrant la pose qu'elles occupaient dans les galeries et tranchées où elles ont été découvertes et des dessins des outils dont elles se servaient au moment de l'accident.

Nous ne reviendrons donc pas sur ces détails, notre but étant de résoudre la question de l'âge vrai de ces squelettes d'Obourg et de Strépy.

Dans les explications accompagnant les pièces exposées dans les galeries publiques du Musée, ayant à prendre une détermination, j'ai rapporté ces restes — sans conviction — au Robenhausien, c'est-à-dire au Spiennien.

Dans mon travail précité, une note au bas de page exprime mes doutes et j'y ajoute même que je ne m'étonnerais pas si l'on arrivait un jour à démontrer que l'industrie néolithique d'Obourg est plus ancienne que celle de Spiennes.

---

(1) A. Rutot, *Découverte d'un nouveau squelette de mineur préhistorique à Strépy*. (Bull. de la Soc. d'anthrop. de Bruxelles, t. XXIV, 1905.)

Digitized by Google

Les travaux d'exploitation du silex à Obourg sont, en effet, à proximité de stations à l'air libre, où, avec des milliers d'éclats de débitage et des centaines de nuclei, de grattoirs et de lames, tous en silex noir de la craie d'Obourg, on rencontre quelques fragments de haches polies, soit en silex de la craie de Spiennes, soit en silex turonien de Saint-Denis, ou encore de grands grattoirs des mêmes matières premières.

Dans ma manière de voir, il devait y avoir incompatibilité entre les grattoirs en silex noir, de moyenne grandeur et de belle facture, rappelant exactement ceux des gisements campignyiens d'Élouges et de Ghlin, et les fragments de haches polies; mais c'étaient toutefois ces dernières qui semblaient le mieux caractériser l'ensemble; aussi, en attendant, j'avais rapporté le tout à l'époque de la pierre polie.

Mais les choses viennent, tout récemment, de changer d'aspect.

M. L.-O. Dubreux, de Saint-Symphorien, ayant repris les recherches dans les diverses stations entourant Obourg, précédemment explorées par M. E. de Munck, a eu la bonne fortune de rencontrer quelques amas d'éclats de débitage du silex noir d'Obourg, parmi lesquels il a découvert tous les outils caractéristiques du Campignyien, en même matière première, et notamment de nombreux tranchets, des instruments allongés, grossièrement taillés, appelés « pics » (1), des grattoirs de

(1) Un examen attentif de ces « pics » m'a montré que leurs arêtes étaient souvent couvertes de traces de coups, semblables à celles que l'on constate sur les « retouchoirs » éolithiques. A cause de cette grande similitude, je suis d'avis que les prétendus pics du Campignyien pourraient n'être autre chose que des retouchoirs.

Digitized by Google

types variés, des lames, des perçoirs, etc., dont je crois utile de fournir ci-après des dessins, les instruments caractéristiques du Campignyien de Belgique n'ayant jamais été figurés jusqu'ici (1). (Voir fig. 1 à 27.)

Fig. 1. — Percuteur.

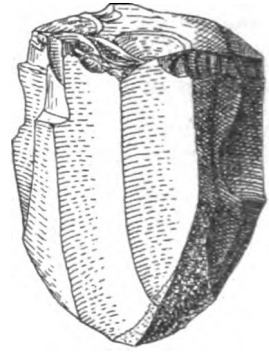


Fig. 2. — Nucleus à lames.

Grâce à cette précieuse indication, j'ai alors repris

---

(1) *Toutes les figures renfermées dans le présent travail ont été réduites uniformément aux deux tiers de la grandeur naturelle.* La lettre B indique la position du bulbe de percussion sur la face plane, non représentée, du spécimen figuré.

Les figures suivent l'ordre habituel : percuteurs, nuclei, couteaux, racloirs, grattoirs, perçoirs et pierres de jet, plus les pièces taillées intentionnellement, telles que les pointes de flèches.

Il est intéressant de noter que, malgré la présence, dans le Campignyien du Nord de la France, de nombreuses pointes de flèches à tranchant transversal, il ne semble pas en exister dans les principaux gisements du Hainaut : Élouges, Ghlin, Obourg et Vellereille-le-Sec.

En Belgique, c'est dans le Tardenoisien des bords de la Meuse que l'on rencontre principalement les pointes de flèches à tranchant transversal.

Digitized by Google

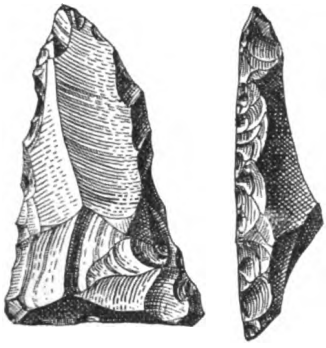


Fig. 3. — Tranchet vu de face et de profil

Fig. 4. — Tranchet vu de face et de profil.

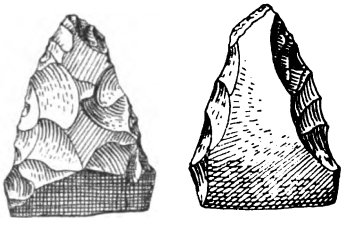


Fig. 5. — Petit tranchet vu sur les deux faces.

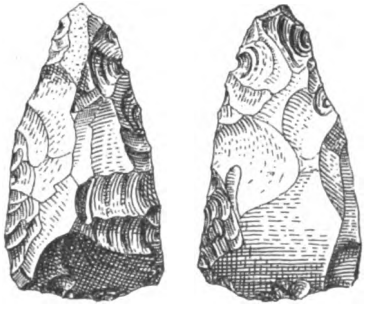


Fig. 6. — Tranchet vu sur les deux faces

Digitized by Google

Fig. 7. — Retouchoir dit « Pie ».

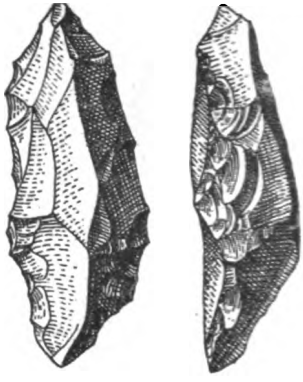


Fig. 8. — Pie vu de face et de profil.

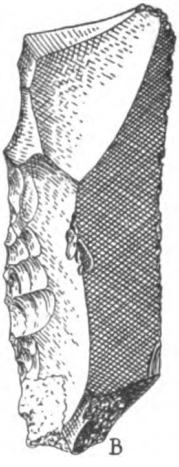


Fig. 9. — Couteau bien caractérisé.

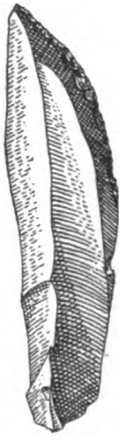


Fig. 10. — Lame-racloir peu utilisée.

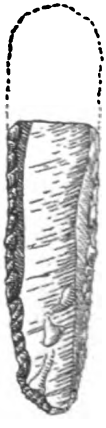


Fig. 11. — Lame-racloir très utilisée.

Digitized by Google

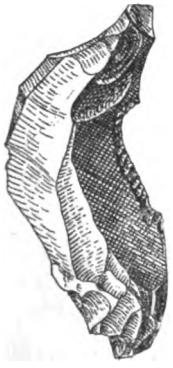


Fig. 12. — Racloir à encoche.

Fig. 13 — Racloir à encoche.

Fig. 14. — Grattoir.

Fig. 15. — Grattoir.

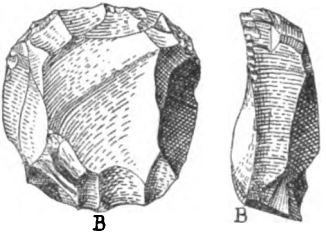


Fig. 16. — Grattoir vu de face et de profil.

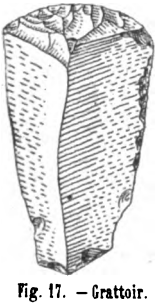


Fig. 17. — Grattoir.

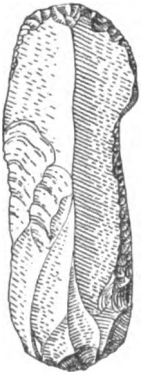


Fig. 18. — Grattoir sur lame.

Fig. 19. — Grattoir double.

Digitized by Google

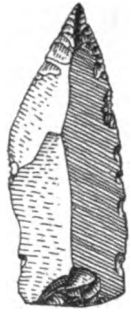


Fig. 20. — Pointe.

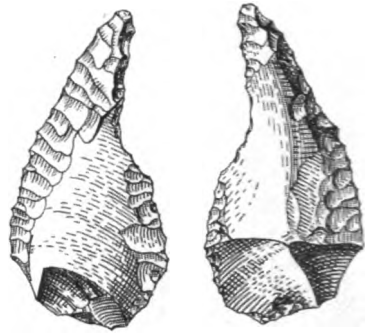


Fig. 21. — Pointe taillée, vue sur les deux faces.

Fig. 22. — Perçoir.

Fig. 23. — Perçoir.

Fig 24. — Pierre de jet.

Fig 27. — Pointe de flèche.

Fig. 25. — Pointe de flèche ovale.
vue sur les deux faces.

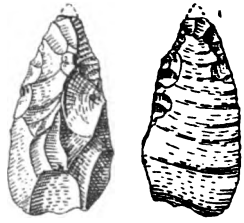


Fig. 26. — Pointe de flèche.
vue sur les deux faces.

Digitized by Google

l'étude de tous les éléments du problème et je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° L'industrie d'Obourg est campignyienne, elle est presque entièrement en silex noir d'Obourg, et les fragments de haches polies en silex gris de Spiennes ou de Saint-Denis (1) ont été apportés plus tard, à l'époque de la pierre polie, avec quelques autres instruments du même âge;

2° Les mineurs d'Obourg et de Strépy ne creusaient pas de puits; ils faisaient simplement des tranchées de 3 à 4 mètres de profondeur, rarement réunies à la base par des galeries souterraines. A Spiennes, ils fonçaient au contraire des puits profonds avec galeries rayonnantes (2);

3° Les mineurs d'Obourg se servaient, dans leurs exploitations, *uniquement* de pics à une ou à deux mains, en bois de cerf. Aucun pic en silex n'a été rencontré, alors qu'à Spiennes ces instruments sont très abondants;

4° Des sortes de trous et de fossés, comblés de débris,

---

(1) M. E. de Munck a découvert aux environs de Saint-Denis plusieurs beaux gisements néolithiques de l'âge de la pierre polie. Le long des limites des stations, il y a des mélanges d'industries.

(2) On peut objecter que, dans la tranchée de Spiennes, la craie à silex n'affleure pas directement au sol, mais qu'elle y est recouverte de 6 à 7 mètres de limon, puis de gravier quaternaire et de sables de l'Éocène inférieur, ce qui explique la nécessité du creusement des puits; mais de l'autre côté de la Trouille, sous le « Champ à cayaux », la craie affleure directement au sol, et cependant les Néolithiques y ont également creusé des puits profonds, mais pas des tranchées.

Digitized by Google

situés autour du point d'extraction du silex, ont fourni, à Obourg, quantité d'outils uniquement en bois de cerf, généralement percés d'un trou pour l'emmanchure, et dont les uns paraissent être des instruments d'agriculture, des sortes de houes, tandis que les autres sont des haches-marteaux allongées, une extrémité étant taillée en biseau.

Ces instruments n'existent pas à Spiennes, où, avec les pics en bois de cerf et en silex, on trouve des outils dits « ciseaux » en os et qui paraissent plutôt être des lissoirs ;

5° On sait que les débris d'animaux trouvés dans les stations de la pierre polie appartiennent à des espèces *domestiquées*, comme le bœuf, le mouton, la chèvre, le porc, etc.

Les ossements trouvés avec les instruments en bois de cerf, à Obourg, et qui sont bien des débris de cuisine, indiquent, au contraire, nettement une faune *sauvage*, composée du grand bœuf, du chevreuil, du cerf élaphe, du cheval et du sanglier (1).

Si maintenant on se rappelle que le Campignyien est l'exact représentant, dans nos régions, de l'industrie scandinave des *Kjökkenmödinger*, que les instruments de silex y sont les mêmes et qu'en Scandinavie la faune

---

(1) Les canines de sangliers étaient fort nombreuses et de dimensions énormes.

Du même amas d'ossements provient un humérus humain isolé, paraissant avoir reçu de nombreux coups et dont la présence est quelque peu suspecte si on l'envisage au point de vue du cannibalisme.

Digitized by Google

renfermée dans les *Kjökkenmödinger*, ou amas de débris de cuisine, est également composée d'animaux *sauvages*, alors que la faune de la pierre polie est nettement domestiquée, on en arrive à conclure qu'industrie et faune d'Obourg sont bien celles des *Kjökkenmödinger* de Scandinavie, et par conséquent campignyiennes aussi, pour nos régions.

Tout ce qui vient d'être dit se rapporte surtout au site d'Obourg.

A Strépy, la seule découverte faite est celle du squelette du mineur, de celui d'un petit enfant d'environ 4 ans et d'un os de canidé, accompagnés des deux pics à une main du mineur et d'autres pics à deux mains rencontrés en d'autres points de la tranchée éboulée.

Mais les caractères de la trouvaille, la présence de tranchées creusées dans la craie à silex noir, celle des nombreux outils en bois de cerf, à l'exclusion de tout pic en silex, rappellent tellement ce qui a été constaté à Obourg, qu'il ne peut exister de doutes quant à l'assimilation des deux découvertes.

Il n'existe, à Strépy, à ma connaissance, aucun atelier de taille et il semble que les rognons de silex retirés des tranchées de Strépy étaient transportés à Obourg pour y être débités.

Je suis donc convaincu que les deux squelettes de mineurs d'Obourg et de Strépy sont d'âge campignyien.

*
* *

Les gisements campignyiens avec faune sont très rares en Belgique; aussi croyons-nous utile de rappeler la

Digitized by Google

trouvaille, faite sous Bruxelles, dans la tourbe de l'alluvion moderne de la vallée de la Senne (1), d'un petit ensemble, malheureusement fort incomplet, retiré de travaux effectués rue des Chartreux, à une date inconnue.

Ces travaux, probablement fort localisés, ont permis de recueillir un lot d'ossements et trois silex : un nucleus et deux lames en silex noir, d'aspect campignyien.

Les ossements ayant été déterminés, il est aisé d'y reconnaître la faune sauvage d'Obourg : *Capra*, *Cervus elaphus*, *Bos primigenius*, *Bos*, sp?, *Equus caballus*, *Sus scropha*, plus *Canis familiaris*, existant aussi dans les *Kjökkenmödinger*, et des os d'oiseaux.

Avec ces restes se trouvait un sacrum humain.

Il est regrettable que les fouilles de la rue des Chartreux n'aient pu être surveillées; il est probable que, un peu étendues, elles eussent conduit à la découverte d'une station d'un puissant intérêt.

Enfin, on se rappellera que, dans la presque totalité des cas, les découvertes faites dans la tourbe, en Belgique et aussi dans le Nord de la France, consistent en instruments de l'âge de la pierre polie (2). Les collec-

---

(1) A. Rutot, *Trouvailles dans la tourbe de l'époque moderne, à Bruxelles*. (Bull. de la Soc. d'anthrop. de Bruxelles, t. XXII, 1903.)

(2) Dans sa note intitulée : *Sur les trouvailles faites dans le Nord de l'Europe datant de la période dite de l'Hiatus*, publiée par notre sympathique confrère M. G. Sarauw, de Copenhague, dans le compte rendu du Congrès de la Société préhistorique de France, à Périgueux, l'auteur rappelle la découverte faite par M. E. de Munck, dans les alluvions tourbeuses de la Haine, un peu à l'Ouest d'Obourg, d'un « pic » et d'un harpon à barbelure fine, unilatérale, qu'il rapporte à

Digitized by Google

tions du Musée royal d'histoire naturelle de Bruxelles renferment notamment, de la Basse Belgique, de superbes instruments, dont des haches polies en silex de Spiennes, du type spiennien, emmanchées dans des gaines en bois de cerf, ainsi que de belles pointes de flèches, des grattoirs, des lames, etc. C'est sans doute à l'époque spiennienne que le développement des tourbières a pris sa plus grande extension.

---

son époque du Maglemose (Néolithique inférieur). M. Sarauw croit même pouvoir conclure de cette trouvaille que l'industrie du Maglemose s'est étendue jusqu'en Belgique et dans le Nord de la France. Nous croyons que notre confrère va trop loin dans son assimilation, car, pour ce qui concerne l'objet qu'il appelle « pic », celui-ci n'est qu'une petite hachette de forme ovale, non polie, de forme abondante à Spiennes en plein atelier d'âge spiennien. D'autre part, pour ce qui est du harpon en os, nous en savons trop peu sur les harpons du reste du Néolithique pour pouvoir affirmer que ceux du modèle rencontré à Obourg sont caractéristiques de l'âge du Maglemose, équivalent probable de l'Azylien de Piette.

D'autres découvertes de ce genre ne s'étant plus reproduites, j'estime qu'il serait prudent de réserver la question, et, pour ma part, je penche à faire rentrer les deux instruments de la tourbe d'Obourg soit dans le Campignyien, soit même dans le Spiennien.

De toutes façons, s'il venait à être démontré que le harpon est caractéristique de l'époque du Maglemose, il ne pourrait qu'avoir été apporté dans nos régions lors d'incursions des populations scandinaves. Il ne peut être question d'occupation véritable, avec stations bien développées.

—

Digitized by Google

Contribution à l'étude des glycérides qui constituent les graisses; par G. Cesàro, membre de l'Académie, professeur à l'Université de Liége.

AVANT-PROPOS.

Ce travail a été entrepris dans le but de déceler avec certitude la cocoline mélangée au beurre, en l'extrayant en nature. J'ai réussi à extraire, avec la plus grande facilité, le glycéride essentiel de la cocoline avec ses caractères optiques si nets, d'un beurre mélangé à 50 %; avec quelques précautions j'ai pu aussi caractériser la cocoline extraite d'un beurre à 20 %.

Je pense que ma méthode pourra servir d'essai *qualitatif* pour la recherche de la cocoline, même lorsqu'elle existe en petite quantité dans un mélange de graisses.

Cette note contient :

I. — L'étude optique du glycéride prépondérant dans la constitution de la cocoline.

II. — Les conditions de naissance des globules cristallins à croix noire entre les nicols croisés en lumière polarisée parallèle, globules qui, contrairement aux idées reçues, peuvent être obtenus *tout aussi bien avec la cocoline qu'avec le beurre.*

III. — Une méthode de séparation en nature des différents glycérides.

IV. — L'application de ce qui précède dans l'étude des falsifications du beurre.

Digitized by Google

V. — Le principe d'une nouvelle méthode d'analyse d'un mélange de beurre, margarine et cocoline.

*
* *

Composition des graisses. — Chevreul et, après lui, Berthelot ont démontré que les graisses, animales ou végétales, sont formées du mélange de quelques substances, appelées glycérides, qui résultent de l'action de trois molécules d'un acide gras sur une molécule de glycérine, avec élimination de trois molécules d'eau

$$3C^nH^{2n}O^2 + (C^3H^5)''' (OH)^3 = (C^3H^5)''' (C^nH^{2n-1}O^2)^3 + 3H^2O.$$

Ces glycérides sont : la *triarachine* (*) C^{20}, la *tristéarine* C^{18}, la *tripalmitine* C^{16}, la *trimyristine* C^{14}, la *trilaurine* C^{12}, la *caprine* C^{10}, la *capryline* C^8, la *caproïne* C^6 et la *butyrine* C^4. Il faut ajouter la *trioléine* formée par l'acide non saturé $C^{18}H^{34}O^2$.

I. — Cocoline.

La composition de cette graisse paraît ne pas être connue d'une façon bien certaine : Oudemans, confirmé par Bizio (**), a trouvé qu'elle est formée, en grande

(*) Nous désignons chaque glycéride par le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule de l'acide gras qui le forme. Ce nombre est toujours pair. Comme tous les glycérides des graisses résultent de la substitution des trois H alcooliques de la glycérine par le radical acide, nous sous-entendons, dans ce qui suit, la particule *tri*.

(**) *Dict. de Wurtz,* t. I, p. 951.

Digitized by Google

partie, de *laurine* C^{12}, avec palmitine C^{16}, myristine C^{14}, caproïne C^{6} et capryline C^{8}. L'absence de la caprine C^{10} paraît être confirmée par les préparations de l'acide caproïque et de l'acide caprylique (Fehling) (*). Mais, d'autre côté, Georgey a préparé l'acide caprique à l'aide de la cocoline (**).

Étude optique du glycéride principal qui la constitue. — En traitant la cocoline au bain-marie par un excès d'alcool à 9 % d'eau, on la dissout en grande partie; en filtrant, on obtient, par refroidissement à la température ordinaire (15° à 20°), une abondante cristallisation d'une substance incolore qui se dépose lentement. En recueillant cette substance sur un filtre, la lavant à l'alcool froid, la laissant dessécher à l'air, on obtient une masse cristalline très légère, feutrée, à éclat nacré. Le filtrat laisse déposer, par évaporation spontanée, des cristaux isolés que j'ai d'abord examinés au microscope : ce sont des aiguilles, optiquement orthorhombiques, s'éteignant suivant la longueur, à *allongement positif*, aplaties suivant un plan normal à la bissectrice aiguë, qui est positive; *le plan des axes optiques est transversal à l'allongement* (fig. 1); l'angle des axes optiques est très petit.

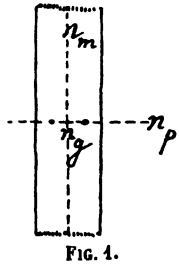


Fig. 1.

Examen optique. Orientation par laminage. — Lors-

(*) *Loc. cit.*, pp. 735 et 738.
(**) *Loc. cit.*, p. 733.

Digitized by Google

qu'on examine la cocoline en lumière polarisée, on voit qu'elle est essentiellement formée d'une multitude de fines aiguilles incolores s'éteignant suivant leur longueur et à *allongement positif;* ces aiguilles sont trop minces pour que l'une d'elles puisse donner la figure axiale en lumière convergente. *Mais, si l'on lamine la masse* à l'aide d'une spatule froide, marchant toujours dans le même sens et dans la même direction, *les aiguilles s'alignent parallèlement entre elles et donnent en lumière convergente une figure très nette, comme s'il s'agissait d'un cristal unique* (fig. 2); cette figure est identique à celle du glycéride extrait par l'alcool aqueux (fig. 1). Pour bien réussir l'expérience, il faut laminer jusqu'à ce que les bourrelets produits par le laminage ne présentent plus d'extinction indécise; l'extinction se produit alors suivant la longueur du bourrelet; on place celui-ci à 45° des sections des nicols, on introduit un mica quart d'onde et l'on constate que le bourrelet devient sombre lorsque l'axe du quart d'onde est croisé avec sa longueur et blanc jaunâtre lorsque le même axe est dirigé suivant la longueur du bourrelet. Enfin, on passe en lumière convergente et l'on observe, par la rotation de la platine, des hyperboles très nettes, bien centrées, à sommets très rapprochés; *la droite qui joint les sommets est nor-*

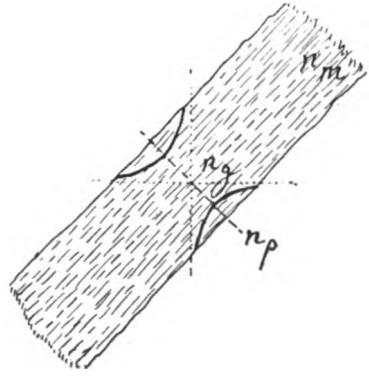


Fig. 2.

Digitized by Google

male à l'allongement (fig. 2). La masse feutrée extraite par l'alcool aqueux, soumise au laminage, donne le même phénomène d'orientation et les mêmes apparences optiques.

Il est à présumer que le glycéride auquel se rapportent ces propriétés est la *laurine* (*) C^{12}.

II. — Globules cristallins présentant la croix noire, entre les nicols croisés, en lumière parallèle.

On sait que lorsque le beurre fondu est soumis à un refroidissement pas trop brusque, il cristallise et se montre au microscope sous forme de petites sphères cristallines présentant la croix noire en lumière polarisée. Ces globules sont formés d'aiguilles radiales, à *allongement négatif*, comme on le constate par l'introduction d'un mica quart d'onde, qui fait naître dans chaque sphère une barre noire suivant l'axe du mica (fig. 3) et une barre jaune sur la direction perpendiculaire.

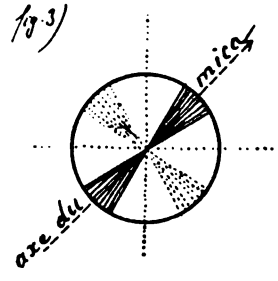


Fig. 3.

(*) Cependant, le point de fusion de la masse cristalline feutrée que l'alcool extrait de la cocoline est de beaucoup inférieur à celui de la laurine; en outre ce dernier glycéride ne se laisse pas laminer et, tout en ayant des caractères optiques communs avec le glycéride de la cocoline, il en diffère par le système cristallin. Il est donc plus probable que la masse feutrée dont il s'agit est un mélange de plusieurs glycérides voisins, à moins qu'elle ne soit constituée d'un glycéride ayant un ou deux groupes OH non saturés. Je reviendrai sur ce point après l'étude cristallographique de la laurine (que j'achève en ce moment) et celles de la caprine et de la capryline.

Digitized by Google

Mais quelle est la substance qui donne ces globules? Je pense que cette propriété appartient à tous les glycérides des graisses; seulement, pour que les globules cristallins prennent naissance, deux conditions doivent être remplies : 1° La matière doit conserver une certaine fluidité au moment où la solidification s'effectue; cette condition sera remplie lorsque la graisse contient, à côté de glycérides supérieurs, des glycérides inférieurs ou de l'oléine en proportion convenable; 2° Avant d'être soumise au refroidissement, la substance fondue *doit être chauffée* pendant un temps assez long.

Avec la stéarine et la palmitine, je ne suis pas encore parvenu à obtenir des globules cristallins, même en les mélangeant avec l'huile; mais je pense qu'il s'agit simplement d'une affaire de proportions à chercher, car les cristaux du beurre n'étant pas un accident mais constituant toute la masse de ce corps, les sphères cristallines dont il s'agit doivent être nécessairement formées de palmitine et de stéarine, l'oléine pouvant intervenir pour rendre le milieu fluide, ou bien entrer dans la composition même des cristaux, qui seraient dans ce cas formés de glycérides mixtes. Cependant, il se pourrait que la petite proportion de glycérides inférieurs contenus dans le beurre fût nécessaire pour la production des globules cristallins.

Avec la myristine C^{14}, j'ai obtenu, par le mélange avec l'oléine et une heure de chauffe à 90°-100°, des sphères cristallines à croix noire, radialement négatives, pas aussi fluides que celles du beurre.

Mais le fait le plus curieux est que *la cocoline elle-même*, contrairement aux croyances habituelles, *peut être obtenu*

Digitized by Google

en globules cristallins à croix noire, identiques comme aspect et comme signe optique *à ceux du beurre.* Voici deux expériences qui précisent les conditions de naissance de ces globules : *a*) Une parcelle de cocoline est fondue sur une lame de verre et laissée, *pendant une heure environ, à la température de* 90°-100° (*); après avoir retiré la lame, on la laisse refroidir jusqu'à ce que les bords de la masse fondue commencent à se figer; la préparation est alors placée sur la platine du microscope. On assiste ainsi à la formation de sphères cristallines parfaites, à croix noire, sphères qui nagent dans la masse encore fluide; ces globules sont radialement *négatifs* et, par conséquent, sont identiques optiquement à ceux du beurre. Si la masse s'est figée trop vite, on peut encore observer le phénomène en réchauffant la préparation avec la paume de la main, de manière à fondre *une partie* (**) de la masse figée. *b*) Si l'on replace sur l'étuve la lame qui a servi dans l'expérience précédente, qu'on laisse fondre la cocoline, mais que *l'on retire la préparation peu après que cette fusion a été obtenue,* puis que l'on opère comme dans le cas précédent, on n'observe plus de globules cristallins nets. On arrive au même résultat avec la cocoline qui n'a pas subi une heure de chauffe et qu'on laisse refroidir peu après sa fusion.

(*) Je relate là les conditions dans lesquelles mes expériences ont été faites; naturellement, une plus haute température ne pourra être que favorable à la transformation.

(**) Si l'on fondait le tout, on n'obtiendrait plus de globules par refroidissement, car on se trouverait dans le cas *b*).

Digitized by Google

*
* *

Généralité du phénomène. — Malgré les conclusions contraires que l'on pourrait tirer dans certains cas d'un examen sommaire, le phénomène suit la même loi chaque fois que pour une raison ou l'autre, la graisse en se solidifiant s'agglomère en éléments sphériques (*). La cristallisation marche de la périphérie au centre de chaque globule, le centre restant presque toujours à l'état amorphe; si le refroidissement est brusque, le globule reste amorphe; dans le cas contraire, suivant les conditions ambiantes et la nature du glycéride, la cristallisation marche presque jusqu'au centre (c'est le cas du beurre et de la cocoline), ou bien s'arrête à une petite distance de la périphérie, le globule étant dans ce cas formé d'une couche cristalline enveloppant un noyau amorphe (c'est le cas des graisses formées de glycérides supérieurs). Que cette couche cristalline soit formée avec le même agencement que les globules du beurre, cela peut être nettement prouvé par l'examen microscopique de la graisse de bœuf (mélange de stéarine et d'oléine) : en fondant une parcelle de cette graisse sur une lame de verre, en la laissant refroidir après une heure de chauffe et laminant la masse figée, on aperçoit au microscope des globules sectionnés, montrant, entre les nicols croisés, une masse obscure entourée d'une partie éclairée ; celle-ci ne s'éteint pas en entier, dans certaines positions, pendant

(*) Je m'occuperai prochainement des autres cas, en décrivant les formes cristallines des différents glycérides.

Digitized by Google

la rotation de la platine, comme le ferait un cristal unique, mais montre des plages obscures constamment dirigées suivant les sections des nicols, ce qui prouve qu'elle est formée par le groupement d'éléments radiaux. D'ailleurs, en cherchant attentivement, on trouve certains globules (parmi les plus petits) qui montrent nettement (fig. 4) les bouts des bras de la croix noire.

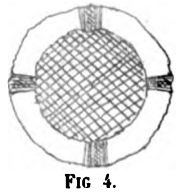


Fig 4.

III. — Extraction de la cocoline d'un mélange de graisses.

La température critique de dissolution d'un glycéride dans l'alcool est d'autant plus haute que sa molécule est plus compliquée; avec un alcool de densité 0,792 à 20° j'ai obtenu :

Oléine 70°	Stéarine 66°	Palmitine 56°
Myristine 40°,5	Laurine 30°	Butyrine < — 10°.

La solubilité dans un même alcool est d'autant plus petite que la molécule est plus grande : la stéarine, l'oléine et la palmitine sont presque insolubles dans l'alcool à 9 °/₀ d'eau; à la température de 35°, la myristine est peu soluble, la laurine y est très soluble, mais se dépose presque complètement en cristaux lorsque la solution est portée à 13°; enfin, les glycérides inférieurs, encore plus solubles que la laurine, restent dissous à 13°. L'alcool aqueux peut donc servir à partager les glycérides en trois groupes, le groupe intermédiaire, soluble à 35°, insoluble à 13°,

Digitized by Google

contenant principalement la laurine, c'est-à-dire le glycéride essentiel de la cocoline. Il va sans dire que ces séparations ne sont pas absolues et que le partage dépend du volume du dissolvant ainsi que des proportions des différents glycérides; mais on comprend qu'en opérant par dissolutions et précipitations successives, on puisse arriver à isoler certains glycérides ou certains groupes de glycérides voisins.

*
* *

Lorsqu'il s'agit de glycérides très éloignés entre eux, la séparation s'effectue avec la plus grande facilité; déjà la stéarine et la cocoline sont immédiatement séparées par l'alcool, le filtrat donnant par refroidissement la cocoline cristallisée, avec ses propriétés caractéristiques. Mais l'opération devient difficile lorsqu'il s'agit de glycérides voisins; c'est le cas d'un mélange de beurre et de cocoline lorsque celle-ci n'y entre pas en quantité notable, car le beurre contient une certaine dose de caprine C^{10} et de myristine C^{14} et la cocoline est formée de C^{12} et de glycérides inférieurs, entre lesquels se trouve probablement la caprine.

*
* *

Extraction de la cocoline de son mélange avec le beurre. — Lorsque le beurre et la cocoline sont mélangés en parties égales, l'extraction s'effectue avec la plus grande facilité. On peut arriver à la séparation en opérant soit par l'alcool absolu, soit par l'alcool aqueux d'après la méthode générale indiquée ci-dessus; voici les détails de la seconde manière d'opérer, qui donne de meilleurs résultats.

Digitized by Google

Un mélange de 10 grammes de beurre et 10 grammes de cocoline, fondus ensemble, est versé dans un matras conique; après refroidissement, on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool aqueux et plonge le matras dans un vase de Berlin rempli d'eau maintenue à la température d'environ 35°. Lorsque le mélange a pris la température du bain, on retire le matras et l'on agite son contenu pour que le mélange de graisses vienne bien au contact du dissolvant; on replonge le matras dans le bain d'eau tiède, on attend que la température de 35° se soit rétablie à l'intérieur du matras, puis on recommence l'agitation, et ainsi de suite; au bout d'une heure environ, j'ai laissé déposer la graisse fondue, en plaçant le matras dans le bain dans une position inclinée, pour faciliter la décantation ultérieure. On décante le liquide clair sur un filtre, sans entraîner de graisse fondue, le vase étant replacé dans le bain d'eau tiède entre deux versements. Sans s'inquiéter du trouble qui se produit dans le filtrat, on laisse celui-ci descendre à la température ordinaire, puis plonge le matras qui le contient dans une cuve d'eau ayant la température d'environ 13° (eau alimentaire). Au bout de quelques heures, une abondante cristallisation s'était produite : flocons blancs peu denses, ayant l'aspect du glycéride que l'alcool extrait de la cocoline (*) ; on décante le liquide contenant les

(*) Il ne faut pas se hâter de conclure à la présence de la cocoline rien que par le fait que le mélange contient une partie soluble à 35°, insoluble à 13°; le beurre pur donne aussi un dépôt blanc dans les mêmes conditions (peu abondant et plus dense).

Digitized by Google

glycérides inférieurs sur un filtre, puis on recueille sur celui-ci la partie la plus légère de la masse cristalline, sans s'inquiéter de ce qui adhère aux parois du matras; on lave à l'alcool aqueux refroidi à 13°; on ouvre le filtre sur l'entonnoir, laisse égoutter, puis *laisse dessécher* (*) jusqu'au lendemain à l'air dans une enceinte à température ambiante d'environ 15°. Une parcelle de la substance bien sèche a été laminée sur une lame de verre à l'aide d'une spatule froide (**) et l'examen microscopique a montré alors des plages parallèles à la direction de laminage, *à extinction nette, à allongement positif* et donnant en lumière convergente *des hyperboles à sommets très rapprochés, la droite qui les joint étant perpendiculaire à la direction de laminage* (fig. 2).

Second traitement par l'alcool. — J'ai traité la graisse résidu de l'expérience précédente par 100 centimètres cubes d'alcool aqueux, ce second épuisement étant fait dans les mêmes conditions que le premier; j'ai encore obtenu un précipité blanc à 13°, de moindre importance et de propriétés différentes de celles du premier extrait : après dessiccation, il est à grain court, se laisse difficilement laminer, il est sec et crayeux, moins fusible que

(*) Cette condition est essentielle : si la substance n'est pas parfaitement sèche, elle se refuse absolument au laminage, se tasse contre la spatule sans adhérer au verre et paraît fondre dans l'alcool qui l'imprègne. C'est faute de cette simple précaution que j'ai cru pendant quelque temps ne pas être arrivé au but.

(**) Il ne faut pas perdre de vue que si la substance fondait, on aurait par solidification une substance ayant des propriétés absolument différentes de celles de la cocoline habituelle.

Digitized by Google

le premier ; il m'a été possible d'y caractériser la cocoline, mais difficilement (*).

Beurre à 20 %. — Ce qui vient d'être dit montre que lorsque la proportion de cocoline n'est pas considérable, ses propriétés sont masquées, dans la matière extraite par l'alcool, par la présence de petites quantités de glycérides supérieurs. Comme cette matière est plus riche en cocoline que le beurre soumis à l'examen, on comprend qu'en opérant sur elle comme on a opéré sur le beurre, on aura un second extrait dans lequel la proportion de cocoline est encore augmentée, et l'on voit que théoriquement, par une série d'enrichissements consécutifs, on arrivera toujours à mettre la cocoline en évidence. Naturellement, il faut opérer sur une prise d'essai d'autant plus grande que la proportion de cocoline est plus petite. Pour le beurre à 20 %, un seul enrichissement suffit. Voici les détails d'une expérience :

Un mélange de 40 grammes de beurre et 10 grammes de cocoline, fondus ensemble, a été traité à deux reprises par 100 centimètres cubes d'alcool aqueux, à la température de 35°, en opérant comme ci-dessus. La solution a été placée à 13° pendant un jour. Le dépôt se composait d'une partie en suspension dans le liquide et d'une partie adhérente aux parois du vase ; on a filtré et lavé la première partie sur le filtre à l'alcool froid, puis on l'a

(*) Le beurre qui a servi à l'expérience avait, avec un alcool de densité 0,793 à 19°, une température critique de dissolution de 51°,5. Cette température était de 42° pour son mélange avec la cocoline ; le résidu du double épuisement, après avoir séjourné au bain-marie jusqu'à disparition complète d'alcool, donnait : T. C. D. = 49°,5.

Digitized by Google

ajoutée au résidu adhérent aux parois, résidu qui avait aussi été lavé au préalable à l'alcool froid. On a alors versé dans le matras un volume d'alcool aqueux approximativement quintuple de celui de la substance, chauffé à 35°, filtré pour séparer l'indissous, refroidi le filtrat à 13°. Le dépôt, recueilli après un jour, a présenté, après dessiccation parfaite, avec toute la netteté désirable, les caractères optiques de la cocoline.

IV. — Falsification du beurre par la cocoline.

Premier cas. — Lorsque la cocoline a été mélangée au beurre *à froid*, et sans qu'elle ait été fondue peu avant son emploi, l'examen microscopique du beurre *non fondu* décèle immédiatement la présence de la cocoline : on aperçoit de fines aiguilles à *allongement positif*. Ce caractère est applicable même lorsque la cocoline est en faible proportion, parce que, comme le mélange a été fait par malaxage, il est impossible qu'il soit bien homogène et l'on trouvera toujours des points où la proportion de cocoline est assez forte pour devenir nettement visible et caractérisable par le signe de son allongement.

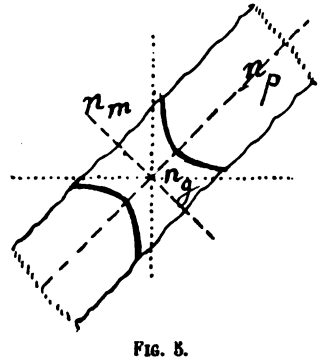


Fig. 5.

Dans le saindoux et dans la margarine, on aperçoit aussi des aiguilles, pas bien nettes et petites ; seulement, la direction de leur allongement est *négative*. En outre, on arrive quelquefois,

Digitized by Google

avec ces graisses, à produire par laminage des bourrelets plus ou moins nets, mais ceux-ci, qui sont négatifs, montrent en lumière convergente des *axes optiques dont le plan est dirigé suivant l'allongement* (fig. 5).

Pour déduire avec certitude de la présence d'aiguilles cristallines dans le beurre celle de la cocoline, il faut donc au moins constater que l'allongement de ces aiguilles est positif.

Second cas. — Si la cocoline a été fondue et refroidie brusquement avant d'être mélangée au beurre, l'examen microscopique direct ne pourra plus la déceler. Dans le mélange fondu, elle concourra, par refroidissement, avec le beurre à la formation de globules cristallins à croix noire, radialement *négatifs* (*); or, rien de bien précis ne permet de distinguer les globules d'un beurre pur de ceux d'un beurre cocoté. Dans ce cas, il faut recourir à l'*extraction par l'alcool et la constatation des propriétés optiques caractéristiques de la cocoline.*

V. — Principe d'une nouvelle méthode d'analyse d'un mélange de beurre, margarine et cocoline.

La différence de solubilité du beurre, de la margarine et de la cocoline dans l'alcool aqueux, à différentes tem-

(*) La cocoline *négative* se transforme à la longue en *cocoline positive.* Dans ma prochaine note, en traitant d'un curieux phénomène qui se passe pendant la solidification de cette graisse, j'essayerai de chercher si ces différences physiques correspondent réellement à deux arrangements moléculaires différents ou bien s'il s'agit d'un même corps dont les cristaux se développent dans des sens différents. Je donnerai aussi la raison pour laquelle la cocoline du commerce est positive quoique ayant été fondue.

Digitized by Google

pératures, permet d'établir une méthode simple pour estimer les proportions dans lesquelles ces trois graisses sont mélangées. Le tableau qui suit indique le nombre de grammes de graisse que 500 centimètres cubes d'alcool à 9 °/₀ d'eau dissolvent en agissant sur 100 grammes de substance :

	(*) à 35°	à 0°
Beurre.	18	5,4
Cocoline	30	2,6
Margarine.	0	0

La solubilité à 0° est particulièrement intéressante parce que c'est un des rares caractères pour lesquels le beurre n'est pas intermédiaire entre la cocoline et la margarine, et qu'il est donc impossible d'obtenir par un mélange de ces deux graisses en proportions calculées. On comprend qu'il suffira de peser les extraits à 35° et à 0° d'un beurre à analyser pour pouvoir calculer, si la loi des mélanges se vérifie, les proportions de cocoline et de margarine qui lui sont mélangées.

(*) Ces nombres sont les résultats d'essais *très sommaires;* je ne les cite que pour fixer les idées. En ce qui concerne la margarine, j'ai obtenu le nombre 2 pour l'extrait à 35°, dû probablement au beurre mélangé.

Digitized by Google

Sur la constante K de Laplace; par G. Van der Mensbrugghe, membre de l'Académie.

Dans mon rapport sur les phénomènes capillaires présenté en 1900 au Congrès international de physique à Paris, j'ai tâché de démontrer qu'un liquide supposé pesant et de densité uniforme, ne peut pas être en équilibre dans toutes ses parties. En effet, autour d'un point pris à l'intérieur de la masse, la compression produite par l'ensemble des forces de cohésion est nécessairement plus grande qu'autour d'un point de la couche superficielle; c'est pourquoi l'élasticité développée à l'intérieur détermine dans cette couche la formation d'une série de tranches de plus en plus écartées entre elles à mesure qu'on se rapproche davantage de la tranche limite, en contact immédiat avec l'air extérieur. C'est précisément à cette augmentation graduelle des distances intermoléculaires que j'ai attribué, d'une part, la force contractile qui règne à la surface, de l'autre, l'évaporation, c'est-à-dire la séparation continue de parcelles dans le milieu ambiant. Cette séparation ne peut s'opérer sans donner lieu à des vibrations continuelles, tant à l'intérieur de la masse liquide que dans la couche superficielle qui se renouvelle sans cesse. Ces conséquences me paraissent justifier l'hypothèse faite depuis longtemps sous le nom de théorie cinétique des fluides et même des corps solides.

Les raisonnements que j'ai résumés en 1900 ont été

Digitized by Google

admis par plusieurs physiciens; mais il n'en a pas été de même pour bien d'autres. J'attribue ce fait à ce que, à l'exemple de Laplace, ces derniers continuent à regarder les liquides comme incompressibles, et, par conséquent, comme nuls les effets de la cohésion sur les molécules de l'intérieur de la masse. Et pourtant, dès 1878 (*), Jamin avait avoué que l'on peut reprocher à la théorie de Laplace la nécessité d'imposer dès son origine la notion d'une pression moléculaire K, dont il est impossible de démontrer expérimentalement l'existence. Le savant physicien français ajoutait que la forme de la surface ne peut changer la grandeur de cette pression K, sauf dans le cas où le rayon de courbure de la surface est comparable au rayon d'activité sensible de l'attraction. Pareille restriction n'équivaut-elle pas à rejeter d'emblée la théorie de Laplace comme inapplicable en général, puisque ce rayon d'activité est au plus de $^{1mm}/_{20\,000}$ et peut-être plus petit encore?

Serait-il téméraire de déclarer que si l'illustre Laplace avait connu la valeur approchée du rayon dont il s'agit, il n'aurait jamais publié sa théorie, d'ailleurs très remarquable au point de vue analytique pur?

En 1880, Marangoni (**) s'est énergiquement prononcé contre la méthode de Laplace, en reproduisant d'une manière précise l'argument de Jamin : il avance que

---

(*) *Cours de physique de l'École polytechnique*, 3e édit., t. I.

(**) *La pressione molecolare si trasmetta alla massa liquida? Ed essa la causa dei fenomeni capillari?* (RIVISTA SCIENTIF. INDUSTR. DE VIMERCATI. Florence, 1880, p. 29.)

Digitized by Google

dans un tube capillaire de 1 millimètre de diamètre, la sphère d'un rayon de $^{1mm}/_{20\,000}$ déterminerait à la surface du liquide une intersection plane; il conclut de là que la pression serait donc la même pour toutes les surfaces liquides dont la courbure ne serait pas excessivement petite.

Cette conclusion m'a paru inattaquable; depuis lors, j'ai toujours été frappé d'étonnement en constatant que des mathématiciens et des physiciens, par exemple M. Duhem, le P. Delsaulx, et tout récemment M. Chwolson, admettaient l'existence de la pression K que personne n'a jamais su mettre en évidence, et contestaient la réalité d'une force contractile rendue pourtant manifeste de mille façons différentes, et mesurée par les procédés les plus sûrs.

Aussi, en 1889 (*), j'ai voulu comparer les résultats de l'expérience à ceux de la théorie de Laplace; j'ai signalé alors huit faits très simples où celle-ci est absolument en défaut, tandis qu'ils s'expliquent immédiatement dans la théorie de la tension superficielle. J'ai déclaré à cette époque et je répète aujourd'hui que la théorie de Laplace est impuissante à expliquer les phénomènes capillaires.

Faut-il conclure de là que la pression K ne joue aucun rôle dans les liquides? Non certes; car je la regarde comme donnant la mesure de la cohésion intérieure du liquide considéré. Seulement, la pression

---

(*) *Sur les propriétés physiques de la couche superficielle libre d'un liquide.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XVII, 1889.)

Digitized by Google

en cause n'agit pas de l'extérieur vers l'intérieur du liquide, mais au contraire de l'intérieur vers l'extérieur, ce qui rend compte non seulement de tous les phénomènes capillaires, y compris l'état sphéroïdal, mais encore de l'évaporation et de l'état vibratoire de toute la masse liquide.

A la vérité, on m'a objecté que l'on avait pu déterminer par des méthodes diverses la valeur absolue de la pression moléculaire K.

Citons d'abord deux méthodes indirectes. La première est due à Van der Waals; il s'appuie sur sa remarquable équation d'état des gaz, savoir :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

où a, b et R représentent des constantes, p la pression du gaz, T la température absolue, $\frac{a}{v^2}$ la diminution de la pression p, diminution produite par la cohésion des molécules du gaz; $\frac{a}{v^2}$ n'est autre chose que la pression superficielle des gaz. Or, l'auteur suppose que son équation s'applique non seulement aux gaz, mais encore aux liquides, et que, par conséquent,

$$K = \frac{a}{v^2}.$$

Prenant alors pour unité de volume le volume d'un kilogramme d'acide carbonique à la température 0 et à la pression d'une atmosphère, il trouve $a = 0.00874$; quant

Digitized by Google

au volume v du liquide provenant de la liquéfaction d'un kilogramme de gaz, il pose

$$v = \frac{1}{500}.$$

Conséquemment,

$$K = \frac{a}{v^2} = 2185 \text{ atmosphères.}$$

Pour l'eau, il trouve 10,700 atmosphères, ce qui fait plus de 100 atmosphères par millimètre carré. Pour l'éther, il obtient de 1,300 à 1,430 atmosphères par centimètre carré.

La seconde méthode indirecte a été donnée en 1886 par le physicien autrichien Stefan (*), qui raisonne comme suit : Si l'on veut faire mouvoir une molécule de l'intérieur du liquide jusqu'à la surface où n'agit plus sur elle qu'un hémisphère, il faut effectuer la moitié du travail nécessaire pour transporter la molécule hors du liquide dans l'espace rempli de vapeur saturée du même liquide. Or, ce dernier travail peut s'évaluer aisément lorsqu'on connaît la chaleur de vaporisation du liquide. Si p est la tension de la vapeur saturée, v le volume d'un gramme de liquide et Q la chaleur de vaporisation exprimée en unités de travail, l'auteur pose l'équation

$$(K - p)v = \tfrac{1}{2} Q,$$

et trouve ainsi pour l'éther $K = 1,284$ atmosphères.

(*) *Sitzungsberichte* de l'Acad. de Vienne, t. XCIV, 2e div., 1886; *Ann. de Wiedemann*, t. XXIX, p. 655, 1886.

Digitized by Google

Ce qui précède montre que, dans les deux méthodes signalées plus haut, les auteurs traitent les gaz, les vapeurs et les liquides absolument de la même manière, comme si les forces attractives pouvaient être les mêmes à l'intérieur d'un liquide, dans la couche superficielle et dans la vapeur ambiante. Il ne faut donc pas s'étonner des valeurs vraiment énormes auxquelles sont parvenus Van der Waals et Stefan.

Heureusement, on a pu déterminer directement la valeur de la cohésion d'un liquide déterminé. Il suffit de citer les preuves de l'élasticité des liquides par traction. Faut-il rappeler ici l'expérience de J. Plateau (1842), consistant à faire le vide à l'aide de la force centrifuge du mercure contenu dans un grand tube en U, mobile autour d'un axe vertical? Ou bien les expériences classiques de Fr. Donny (1843) sur la cohésion de l'acide sulfurique? Ou bien la curieuse expérience de Berthelot sur ce qu'il a appelé la *dilatation forcée* des liquides? Ou les expériences d'Osborne Reynolds (1877) ou de A. Worthington (1886 et 1892) (*)?

Citons enfin les belles recherches de M. Worthington, non seulement sur la force élastique de traction des liquides, mais encore sur la grandeur de leur extension en volume? Pour ces observations, le liquide est contenu dans un réservoir en verre très solide et rempli à peu près entièrement à la température ambiante; le petit espace non occupé par le liquide renferme seulement sa vapeur.

(*) *Philos. Transact. of the Royal Soc. of London*, vol. CLXXXIII, p. 355.

Digitized by Google

Pour mesurer la force de traction du liquide à chaque instant, on avait introduit d'avance dans le réservoir ci-dessus un vase de forme ellipsoïdale rempli de mercure et pourvu d'une tige tubulaire de très petit diamètre intérieur et graduée. Ce vase avait été soumis à des pressions allant jusqu'à 60 atmosphères, et les niveaux correspondants du mercure avaient été marqués sur la tige. L'élévation du mercure était due à la diminution de capacité du vase qui s'éloigne de la forme sphérique à mesure que la pression extérieure augmente. Réciproquement, il se rapproche de cette forme sous l'influence d'une traction croissante exercée par le liquide du réservoir contre les parois du vase intérieur.

Pour opérer, on commençait par chauffer le liquide du réservoir jusqu'à ce que la vapeur du petit espace libre fût condensée et qu'ainsi le réservoir fût exactement rempli. Après le refroidissement, le vase demeurait plein et le liquide exerçait une traction mesurée par l'appareil intérieur.

M. Worthington a trouvé ainsi que pour une force de traction de 17 atmosphères par pouce carré, la déformation du vase intérieur ne correspondait qu'à un millième de son volume total.

Je regarde les expériences de M. Worthington comme fournissant la vraie mesure de la cohésion des liquides; expérimentateur avant tout, je préfère les résultats de l'observation directe à ceux du calcul.

—

Digitized by Google

Deuxième note au sujet de l'action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales ; par H. Micheels et P. De Heen.

Comme l'a si bien dit le Dr Aug.-H. Perret, chef-adjoint des Laboratoires de la Faculté de médecine de Paris :

« La présence d'un sel métallique dans de l'eau, aux doses voisines de la teneur en matières minérales du platine colloïdal, agit d'une façon manifeste sur la végétation ; il y a là un fait nouveau susceptible d'éclairer singulièrement le mécanisme et l'action d'une diastase (1). »

A diverses reprises, nous avons pu mettre en évidence le fait nouveau, découvert par nous, de l'action favorisante exercée sur la germination par certaines solutions colloïdales, préparées par pulvérisation de métaux dans l'eau distillée sous l'influence de l'arc voltaïque (2).

En poursuivant les études que nous avons entreprises dans cette voie, nous avons été amenés à rechercher les

---

(1) Perret, Dr Aug.-H., *Diastases et ferments inorganisés*. (Revue scientifique, 1906, deuxième semestre, n° 19.)

(2) Micheels, H., et De Heen, P., *Action de la solution colloïdale d'étain sur des graines en germination* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], 1905, n° 7); *Note au sujet de l'action stimulante du manganèse sur la germination* (Ibid., 1906, n° 5); *Action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales* (Ibid., 1907, n° 2).

Digitized by Google

effets produits sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales.

Nous avons eu ainsi l'occasion de faire cette observation curieuse qu'un mélange, à parties égales, de solutions colloïdales de magnésium et d'étain provoquait une action favorisante plus marquée que celle déterminée par chacune de ces solutions prise séparément.

Les métaux en présence étaient, l'un bivalent, l'autre tétravalent.

Il nous a paru intéressant de reprendre cette expérience en remplaçant l'étain par un autre métal tétravalent, le platine.

On verra, par le protocole d'expérience ci-dessous, que nous avons obtenu des résultats analogues à ceux fournis par le mélange des solutions colloïdales de magnésium et d'étain.

MATÉRIAUX D'ÉTUDE : **Froment.**

Durée de l'expérience : du 25 juin au 9 juillet 1907.

	Solution colloïdale de platine. (1,000 c. c.)	Solution colloïdale de magnésium. (1,000 c. c.)	Mélange (1,000 c. c.)
Nombre des germinations (%).	80	84	84
Longueur moyenne de la première feuille (en millimètres)	180	210	230
Longueur moyenne des racines (en millimètres).	25	170	175

Institut de physique de l'Université de Liége.

—

Digitized by Google

Sur les limites du rapport d'une intégrale eulérienne de première espèce incomplète à l'intégrale eulérienne complète correspondante; par M. Paul Mansion, membre de l'Académie.

Nous avons publié antérieurement (*) une note où nous avons déterminé, dans tous les cas, la limite supérieure et la limite inférieure du rapport d'une intégrale eulérienne *incomplète* à l'intégrale *complète* correspondante. Nous nous sommes servi, pour arriver à ce résultat, entre autres formules, de la suivante déduite de celle de Stirling :

$$\frac{1 \,.\, 2 \ldots m \,.\, 1 \,.\, 2 \ldots n}{1 \,.\, 2 \ldots \mu} = \sqrt{\frac{2\pi mn}{\mu}}\, p^m q^n e^{\frac{\theta}{12m} + \frac{\theta'}{12n} - \frac{\theta''}{12\mu}},$$

où

$$\mu = m + n, \qquad m = \mu p, \qquad n = \mu q,$$

et où θ, θ', θ'' sont des quantités comprises entre zéro et l'unité.

Nous avons remarqué récemment que l'on peut supposer, dans la formule précédente, $\theta' = \theta'' = \theta$. Il en résulte que l'on peut enfermer les neuf expressions considérées dans la note citée plus haut entre des limites plus resserrées que celles que nous leur avions assignées, comme nous allons le montrer.

Le facteur exponentiel

$$e^{\frac{\theta}{12m} + \frac{\theta'}{12n} - \frac{\theta''}{12\mu}},$$

(*) *Sur une intégrale considérée en calcul des probabilités* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], décembre 1903, pp. 1285-1294).

Digitized by Google

pouvant s'écrire

$$e^{\frac{\theta}{12}\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{n}-\frac{1}{\mu}\right)},$$

est compris entre

$$1 \text{ et } e^{\frac{1}{12}\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{n}-\frac{1}{\mu}\right)} = e^{\frac{1}{12\mu pq}(1-pq)}.$$

Or, on a

$$\frac{1-pq}{12\mu pq} < \text{log. nép} \frac{1}{1-\frac{1}{12(\mu+1)pq}};$$

car cette inégalité peut s'écrire successivement

$$\frac{1-pq}{12\mu pq} < \frac{1}{12(\mu+1)pq} + \text{quantité positive},$$

$$(\mu+1)(1-pq) < \mu + \text{quantité positive},$$

$$1 < \mu pq + pq + \text{quantité positive},$$

$$1 < pn + pq + \text{quantité positive}.$$

Or, puisque p est égal ou supérieur à q, pn est supérieure à $\frac{1}{2}n$ et l'inégalité est vérifiée, pourvu que n soit au moins égal à 2, ce qui a toujours lieu.

On déduit de là la double inégalité fondamentale

$$\frac{1}{\mu+1}\sqrt{2\pi\mu pq}\; p^m q^n < \int_0^1 z^m(1-z)^n dz$$

$$< \frac{1}{\mu+1-\frac{1}{12pq}}\sqrt{2\pi\mu pq}\; p^m q^n$$

au lieu de celle qui termine le numéro 3 de la note précitée.

Digitized by Google

Dans cette note, il y a au dénominateur du premier membre, $\mu + 2$ au lieu de $\mu + 1$, au dénominateur du second membre, μ au lieu de $\mu + 1$.

Les nouvelles limites sont donc plus resserrées que les anciennes. Il en est de même de toutes celles que l'on en déduit sans peine pour les expressions

$$(B : E),\ (A : E),\ (Q : E),\ (P : E),\ [(P + Q) : E],\ [(A + Q) : E],$$
$$[(A - P) : E],\ [(B + P) : E],\ [(B - Q) : E]$$

considérées dans la note précédente.

—

Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine; par W. Spring, membre de l'Académie.

Il y a quelques années déjà (1), je me suis assuré que nombre de substances regardées alors comme incolores, possédaient, au contraire, une coloration spéciale, caractéristique. Il a suffi, pour cela, de les observer sous une épaisseur plus grande que celle qui se trouve ordinairement en usage dans les manipulations courantes. L'histoire de ces substances rappelle donc celle *de l'eau* qui ne dévoile non plus sa belle couleur bleue qu'à la condition d'être contemplée en masse.

L'étude de la couleur des corps a un intérêt scientifique au même titre que celle de toute autre propriété de la matière, ne fût-ce que parce qu'elle dissipe l'erreur de

(1) *Sur la couleur des alcools comparée à la couleur de l'eau* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXI, pp. 246-256, 1896); et *Sur la couleur et le spectre lumineux de quelques corps organiques* (Ibid., t. XXXII, pp. 43-51, 1896).

Digitized by Google

jugement que l'on a involontairement commise quand on a fait des observations dans des conditions trop peu objectives. De plus, la connaissance de la couleur des corps peut faire saisir certaines relations intéressantes entre la composition ou la structure moléculaire des corps et leurs propriétés optiques. A cet égard, je rappellerai que les alcools se sont montrés d'autant plus *bleus*, sous grande épaisseur, que leur chaînon carboné était plus court. Leur analogie avec l'eau, démontrée déjà par leurs propriétés chimiques, trouve donc son expression aussi dans les propriétés physiques. L'alcool méthylique, $CH_3.OH$, le plus voisin de l'eau, est le plus bleu, tandis que l'alcool amylique, $C_5H_{11}.OH$, a une nuance verte. Celle-ci provient de ce que les corps hydrocarbonés, C_nH_m, ne sont pas incolores, mais d'autant plus *jaunes* que le nombre d'atomes de carbone de leur molécule est plus grand (1). Le *jaune*, dû à la partie hydrocarbonée de la molécule d'alcool, s'associant avec le *bleu* propre au caractère *eau*, ou, d'une façon plus précise, au groupe OH, produit, dans notre œil, la sensation du *vert*.

La couleur d'un alcool répond donc à la structure de sa molécule.

Ce point étant établi, j'ai cherché à savoir si le groupe CO était aussi de nature à modifier la couleur des substances hydrocarbonées. Le résultat a été *négatif*; on peut le traduire en disant que le groupe CO n'est pas *chromogène*. Cette conclusion se trouve vérifiée par le fait que les acides organiques $C_nH_{2n}O_2$ ont fait voir la même couleur que les alcools; le groupe CO n'a donc pas d'effet

(1) *Loc. cit.*, t. XXXI, pp. 252 et suiv.

Digitized by Google

plus marqué que le groupement hydrocarboné lui-même.

Enfin, il ne sera peut-être pas inutile de rappeler qu'au cours de ces recherches (1), j'ai pu constater que les groupes hydrocarbonés tels que CH_3, C_2H_5, etc., sont décelables par l'analyse spectrale quel que soit l'éther dans la composition duquel ils entrent. Ces groupes produisent, dans le spectre de la lumière qui a traversé les substances organiques passant pour incolores, des bandes d'absorption caractéristiques, dont la position est, à peu de chose près, indépendante de la composition intégrale du corps. En un mot, l'analyse spectrale d'un éther simple, mixte ou composé permet de reconnaître les groupes alkyles qu'il contient, comme elle découvre, instantanément, certains éléments dans les matières minérales.

* * *

Les recherches que je viens de rappeler sont restées inachevées par suite de la difficulté de se procurer les matières à utiliser, à la fois, en quantités suffisantes pour pouvoir être observées sous plusieurs mètres d'épaisseur et à un degré de pureté tel que leur couleur ne soit pas altérée.

Je me trouve néanmoins en état, aujourd'hui, d'apporter un léger complément aux observations précédentes; celui-ci touche la question de savoir si l'accumulation de groupes chromogènes, par exemple de groupes — OH, dans une même molécule, exerce une influence

(1) *Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores.* (Ibid., t. XXXIII, pp. 162-195, 1897.)

Digitized by Google

sur l'intensité de la coloration du composé. Cette question est intéressante parce que, suivant la réponse positive ou négative qu'elle recevra, on saura si l'origine de la couleur se trouve vraiment dans les parties constituant la molécule, ou bien dans la molécule elle-même considérée comme un ensemble.

A cet effet, j'ai comparé la couleur du glycol, $C_2H_4(OH)_2$, avec celle de l'alcool éthylique, $C_2H_5.OH$. Dans ces substances, le chaînon carboné a la même longueur C_2 et les corps ne diffèrent, en somme, que parce que l'un d'eux est *deux fois plus alcool que l'autre*, si l'on peut s'exprimer de la sorte. Si le glycol est vraiment plus bleu que l'alcool, toutes autres conditions restant égales, le rôle de *colorant* joué par le groupe OH sera établi et l'on devra lui reconnaître une influence *colligative*.

A l'occasion de cet examen, j'ai repris aussi, à titre de contrôle, les observations que j'avais faites, antérieurement, sur la glycérine, $C_3H_5(OH)_3$ (1). La matière dont je m'étais servi dans mes premières observations m'a paru laisser à désirer dans sa transparence; elle pouvait donc avoir conduit à une conclusion erronée.

A la vérité, la glycérine n'est pas tout à fait comparable avec le glycol et encore moins avec l'alcool, puisque sa molécule renferme un atome de carbone de plus, mais il est quand même utile de l'examiner pour s'assurer si l'effet des trois groupes oxhydryles OH l'emporte, ou non, sur celui du chaînon carboné.

*
* *

L'examen des substances a eu lieu, comme dans mes

(1) *Loc. cit.*, pp. 44-45, 1896.

Digitized by Google

observations antérieures, dans de longs tubes en verre enveloppés de papier noir et placés parallèlement pour faciliter les comparaisons.

Comme il s'agissait surtout de vérifier l'effet produit par les groupes OH, il fallait nécessairement prendre une disposition telle que la lumière traversât le même nombre de molécules de l'une et de l'autre substance avant de pénétrer dans l'œil de l'observateur.

Pour cela, il suffit de donner aux tubes une longueur proportionnelle *au volume moléculaire* respectif des corps, c'est-à-dire au quotient du poids moléculaire par la densité. Ainsi, le tube rempli d'alcool doit, par exemple, avoir une longueur de $5^{m}75$ et le tube du glycol $4^{m}96$, les volumes moléculaires de ces substances étant respectivement : 57.5 et 49.6. Pour la glycérine, il faut, de même, un tube de $7^{m}25$, comme on peut le calculer.

Toutefois, ces dimensions théoriques ont dû être modifiées au cours des observations parce que l'expérience a montré l'impossibilité de préparer du glycol, ou de la glycérine, dans un état complètement sec, sans provoquer une altération de leur couleur propre.

Ce fait ayant une grande importance pour le problème qui nous occupe, je crois devoir entrer dans quelques détails à son sujet.

*
* *

Je dois le glycol qui m'a servi à l'obligeance de M. S. Schwers, étudiant, qui a bien voulu préparer, pour ces observations, près de $1^{kg}5$ de matière pure. Il me sera permis, en le remerciant encore, de rendre hommage à son habileté et à sa persévérance.

Digitized by Google

Le produit, parfaitement limpide, d'ailleurs, s'est montré *jaunâtre* et non *bleu*, dans le tube de 4^m96. Pour m'assurer si cette couleur jaunâtre était essentielle ou peut-être accidentelle, j'ai abandonné le glycol à la lumière du jour pendant plusieurs mois, puis je l'ai examiné à nouveau : je l'ai trouvé *plus foncé que d'abord*. On doit conclure de là que le glycol pur s'altère lentement, comme une foule de corps organiques, et qu'il se charge de matières brunes qui, à la vérité, ne se révèlent que sous une grande épaisseur de matière. Il est, dès lors, probable que le produit qui a été examiné d'abord était déjà en voie d'altération.

J'ai essayé de le débarrasser de ses matières brunes en le soumettant à une nouvelle distillation dans le vide; mais le résultat n'a pas répondu à mon attente. J'ai pensé alors pouvoir retenir les matières brunes par la filtration répétée sur du noir animal fraîchement calciné. L'effet produit a été désastreux : le glycol, quoique d'apparence bien limpide sous faible épaisseur, était devenu presque opaque sur l'épaisseur de 4^m96 à la suite de ce traitement. Je l'ai éclairé alors fortement, après l'avoir retiré du tube, suivant la méthode que j'ai pratiquée déjà en 1899 (1) pour découvrir les parcelles ultramicroscopiques, et il a été facile de constater, dans ces conditions, la présence de légions de particules de charbon; celles-ci, qui provenaient évidemment du noir animal, ne se laissaient retenir par aucun filtre.

---

(1) Voir : *Sur la diffusion de la lumière par les solutions* et *Sur l'illumination de quelques verres*. (Ibid. [Classe des sciences], 1899, p. 307, et 1900, pp. 1014 et suiv.) Malgré la date de ces travaux, l'ultramicroscopie passe, aujourd'hui, comme due exclusivement à Siedentopf et Zsigmondy, qui sont pourtant venus plus tard !

Digitized by Google

Les conditions étant telles, il fallait renoncer à la solution du problème posé. Me souvenant, cependant, de la facilité avec laquelle j'avais pu préparer, antérieurement, *de l'eau optiquement vide*, par la simple filtration sur une couche épaisse de noir animal, j'ai pensé à m'assurer si la présence d'un peu d'eau dans le glycol ne rendrait pas la filtration sur le noir efficace. Une objection se dressait, à la vérité, devant cette manière de faire : il était à craindre que l'addition de l'eau ne changeât la couleur propre du glycol; mais j'ai pu m'assurer que cette crainte était vaine. En effet, après avoir ajouté au glycol sec environ le cinquième de son volume d'eau, soit, en poids, près de 13 %, je l'ai examiné dans le tube de $4^{m}96$. *Sa nuance n'avait pas changé d'une manière visible* (1), ce qui prouve que l'addition de l'eau ne modifie pas la couleur.

J'ai agité ensuite le liquide avec du noir animal récemment calciné, puis je l'ai filtré à plusieurs reprises au travers du noir. Cette fois, il est devenu bien limpide et il était *bleu* dans le tube de $4^{m}96$. Ceci montre donc que la *couleur jaune-brun* vue d'abord était due à la présence accidentelle de matières étrangères que le noir animal retient, mais seulement en présence d'une certaine quantité d'eau.

J'ajouterai que la glycérine se comporte comme le glycol vis-à-vis du noir animal. De la glycérine distillée récemment dans le vide, avec le secours d'un courant de vapeur d'eau, puis desséchée autant que possible, s'est

(1) Il est à remarquer que la quantité d'eau mêlée au glycol équivalait à une épaisseur de 99 centimètres seulement $\left(\frac{4.96}{5}\right)$ et que sous cette épaisseur la couleur de l'eau est à peine perceptible.

Digitized by Google

montrée *verdâtre* sous grande épaisseur, ainsi que je l'avais déjà constaté en 1899 (*loc. cit.*). En la traitant par le noir animal, on l'*assombrit;* mais si on l'additionne d'eau, à raison de $^1/_5$ environ de son volume, elle abandonne ses substances colorantes au noir animal.

J'ai tenu à m'assurer si l'alcool sec, lui-même C_2H_5 OH), se comporte comme le glycol ou la glycérine. En fait, de l'alcool absolu, récemment distillé, qui était *bleu* sous une épaisseur de 5^m75, est devenu *jaune sombre*, après cinq filtrations sur du noir animal; il ne s'est clarifié, par filtration, qu'après avoir été mêlé d'eau; alors sa couleur a reparu dans toute sa pureté.

Cette question du rôle joué par l'eau dans l'absorption des matières colorantes par le noir animal demande à être élucidée, mais, pour ne pas nous écarter de notre sujet actuel, nous allons procéder à la comparaison de la couleur des liquides dont nous disposons.

* * *

Nous devons, tout d'abord, modifier les longueurs des tubes d'observation de manière à tenir compte de la proportion d'eau introduite dans le glycol et dans la glycérine.

On remarquera d'abord que puisque le glycol renferme le cinquième de son volume d'eau, on pourra assimiler le tube de 4^m96 à un tube de 3^m97 rempli de glycol sec, qui serait suivi d'un tube de 0^m99 rempli d'eau, car : $4^m96 : 5 = 0^m99$. Cette remarque servira de base pour la construction du tube à glycérine, ainsi que du tube à alcool.

Digitized by Google

Le volume moléculaire de la glycérine étant $^{92}/_{1.27}$ $= 72.5$, tandis que celui du glycol est $^{62}/_{1.25} = 49.6$, on connaîtra l'épaisseur de glycérine à comparer avec 3^m97 de glycol (voir plus haut) par la relation

$$49.6 : 72.5 = 3.97 : x; \quad \text{d'où } x = 5^m80;$$

or, la glycérine ayant été additionnée d'eau à raison de $^1/_5$ de son volume, l'épaisseur 5^m80 devra être augmentée de $5^m80 : 5 = 1^m16$, de sorte que la longueur totale du tube à glycérine chargée d'eau qui contiendra, en tout, autant de molécules de $C_3H_5\,(OH)_3$ et de H_2O qu'un tube de 4^m95 de glycol chargé de la même proportion d'eau, sera, avec une approximation suffisante :

$$5^m80 + 1^m16 = 6^m96.$$

On calcule de même que le tube à alcool chargé d'eau, à comparer avec les précédents, devra mesurer 5^m60.

A côté de ces trois tubes, j'en ai placé un quatrième, de 2^m87 de long, destiné à recevoir de l'*eau pure*, à fin de comparaison.

Passons, à présent, aux résultats des observations définitives.

Nous pouvons les énoncer en forme de conclusions de ces recherches :

1° Dans les conditions réalisées, les quatre substances : *glycérine*, *glycol*, *alcool* et *eau*, sont *bleues*.

Bien qu'une mesure *quantitative* de l'intensité de la couleur bleue ne soit pas possible, pour le moment, surtout par suite de l'incertitude qui règne, malgré tout, au regard de la *pureté absolue* des corps à comparer, on est frappé des faits suivants :

2° L'alcool et l'eau donnent la même impression de

Digitized by Google

bleu. Le ton *verdâtre* que j'avais vu lors de mes premières observations, en 1899, ne s'est pas manifesté cette fois; il est plus que probable qu'il devait son origine à une purification moins complète de l'alcool.

3° Le glycol et la glycérine sont d'un bleu plus foncé que l'alcool; ils laissent passer moins de lumière que l'alcool ou l'eau. Une *estimation* photométrique faite par interposition de lames de verre enfumé entre les tubes et l'œil, permet de dire que le glycol est *moins transparent de moitié* environ que l'alcool. Ce résultat concorde avec le fait que la molécule de glycol contient deux fois autant de groupes OH que la molécule d'alcool.

4° La transparence de la glycérine ne diffère pas beaucoup de celle du glycol, de sorte que l'effet des groupes OH ne se marque pas d'une manière simple. Ceci peut être dû, soit à un défaut de pureté de la glycérine employée, soit à cette circonstance que la molécule de glycérine étant plus riche en carbone que celle du glycol, ne souffre pas une comparaison immédiate.

En somme, il est établi que les corps carbonés qui renferment un ou plusieurs groupes OH ont, comme l'eau pure, une couleur bleue. L'intensité de cette couleur étant *en rapport* avec le nombre de ces groupes OH contenus dans les molécules, si elle ne lui est pas directement proportionnelle, on doit regarder l'origine des phénomènes de coloration des substances, ici reprises, comme en relation étroite avec la nature et le nombre des parties dont les molécules sont formées plutôt qu'avec la nature de la molécule considérée dans son ensemble.

Liége. Institut de chimie générale.
Novembre 1907.

—

Digitized by Google

Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux (*);
par W. Oechsner de Coninck.

J'ai déterminé le poids moléculaire de l'oxyde uraneux par la calcination ménagée du bromure d'uranyle, qui, dans ces conditions, abandonne tout son brome :

$$UO^2Br^2 = UO^2 + 2Br.$$

Je choisis dans mon cahier de notes quelques exemples de déterminations correspondant aux valeurs par excès et aux valeurs par défaut. Les nombres qu'on va lire représentent, aussi bien que possible, l'ensemble de mes mesures expérimentales. Je rappelle que pour UO^2, le poids moléculaire théorique = 272.

Expériences.

I.	Mat.	= 0gr737	P. M. trouvé = 273.14.
	après calcination.	= 0.466	
II.	Mat.	= 0gr900	P. M. trouvé = 271.68.
	après calcination.	= 0.566	
III.	Mat.	= 0gr720	P. M. trouvé = 271.19.
	après calcination.	= 0.452	
IV.	Mat.	= 0gr818	P. M. trouvé = 274.09.
	après calcination.	= 0.519	
V.	Mat.	= 1gr080	P. M. trouvé = 272.4.
	après calcination.	= 0.681	

(*) Institut de chimie générale. Montpellier.

Digitized by Google

La moyenne de ces cinq déterminations expérimentales est

272.5.

La moyenne générale de mes *quinze expériences* est

272.38 (*).

Montpellier, 18 novembre 1907.

ÉLECTIONS.

La Classe procède au renouvellement de sa Commission spéciale des finances pour 1908; les membres sortants sont réélus.

(*) Les poids moléculaires dont il s'agit dans cette note ont été calculés avec la proportion suivante :

$$\frac{p}{p'} = \frac{\text{P. M.}}{x}$$

dans laquelle

p = poids du bromure d'uranyle;

p' = poids d'UO^2 après calcination;

P. M. = poids moléculaire d'UO^2Br^2;

x = poids moléculaire d'UO^2.

Digitized by Google

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 16 décembre 1907.

M. C. le Paige, directeur.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Julien Fraipont, *vice-directeur*; Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, Neuberg, A. Lancaster, C. Vanlair, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, *membres;* Ch.-J. de la Vallée Poussin, J. Massau, Th. Durand et A. Demoulin, *correspondants.*

CORRESPONDANCE.

Par une lettre du Palais, S. M. le Roi fait exprimer ses regrets de ne pouvoir assister à la séance publique de la Classe.

Des regrets semblables sont exprimés par M. de Trooz, Ministre de l'Intérieur, ainsi que par M. Schollaert, président de la Chambre des Représentants.

Digitized by Google

Le Bureau de l'Académie royale de médecine remercie pour les invitations adressées à cette institution.

— La Société de physique de Francfort-sur-Mein invite l'Académie à la solennité qui aura lieu le 11 janvier prochain à l'occasion de l'inauguration de son nouveau local dans la Victoria-Allée. — Des félicitations lui seront adressées.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Cours de physiologie moléculaire fait au doctorat en sciences botaniques en 1903. Leçons recueillies et rédigées par H. Schouteden* (Œuvre posthume de Léo Errera);

2° *Ludoviciana 1607-1907. Festzeitung zur dritten Jahrhundertfeier der Universität Giessen;*

3° *Nouvelles recherches sur la digestion de la viande crue et de la viande cuite chez le chien;* par le Dr Edgard Zunz.

— Remerciements.

JUGEMENT DES CONCOURS.

CONCOURS ANNUEL DE 1905.

SECTION DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

La Classe a reçu trois mémoires manuscrits et une brochure imprimée en réponse à la question :

On demande une contribution importante à la théorie des droites du troisième ordre, par exemple l'étude des com-

Digitized by Google

plexes représentés par l'équation $\alpha\beta\gamma - K\alpha'\beta'\gamma' = 0$, *où* $\alpha = 0$, $\beta = 0$, ... *sont les équations de complexes linéaires,* K *un paramètre.*

La Classe, adoptant les conclusions du rapport (1) de ses commissaires, MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin, a décerné sa *médaille d'or*, d'une valeur de *six cents francs*, à M. le Dr Umberto Perazzo, assistant à l'Université de Turin, auteur du mémoire portant pour devise : *Estote parati.* Ce travail paraîtra dans les *Mémoires* in-4°.

Une *mention très honorable* a été accordée au mémoire portant pour devise : *Dans toute proportion, on peut intervertir l'ordre des moyens.*

CONCOURS ANNUEL DE 1907.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

TROISIÈME QUESTION.

Entre les éléments de deux formes du second ordre (deux systèmes plans non superposés, un système plan et une gerbe, deux gerbes de sommets différents), on établit une correspondance quadratique *(Verwandtschaft zweiten Grades)* dans le sens de Reye (*Geometrie der Lage*, t. II, chap. XXII).

Étudier les systèmes d'éléments qu'on déduit par jonction

---

(1) Ce rapport sera imprimé dans un prochain *Bulletin.*

Digitized by Google

ou par intersection des couples d'éléments homologues de deux formes du second ordre.

Rapport de M. Neuberg, premier commissaire.

« **1.** L'Académie a reçu, en réponse à cette question, un mémoire intitulé : *Étude sur la correspondance quadratique* et portant la devise : *Penser, c'est vivre.*

L'auteur (je l'appellerai M. X.) considère successivement toutes les combinaisons, deux à deux, des quatre formes du second ordre : plan ponctuel (P_p), plan réglé (P_r), gerbe de rayons (G_r), gerbe de plans (G_π). Il y a lieu d'examiner dix cas représentés par :

$$(P_p, P'_p),\quad (G_\pi, G'_\pi),\quad (G_r, G'_r),\quad (P_r, P'_r),\quad (G_r, G'_\pi),$$
$$(P_p, P'_r),\quad (P_p, G_r),\quad (G_\pi, P_r),\quad (P_r, G_r),\quad (P_p, G_\pi).$$

Cependant, comme une transformation dualistique ramène la 2e, la 4e, la 6e et la 8e de ces combinaisons respectivement à la 1re, à la 3e, à la 5e et à la 7e, et que les deux dernières sont leurs propres corrélatives, il suffirait d'étudier les six cas

$$(P_p, P'_p),\quad (G_r, G'_r),\quad (G_r, G'_\pi),\quad (P_p, G_r),\quad (P_r, G_r),\quad (P_p, G_\pi).$$

La correspondance quadratique entre deux plans ponctuels a été signalée pour la première fois par Hirst (*) comme donnant lieu par jonction des points homologues à une congruence rectiligne du quatrième ordre et de la deuxième classe. Cette congruence a été étudiée d'une manière remarquable par W. Stahl (**). M. X. ne me

(*) Hirst, *On Cremonian congruences.* (Proceedings of the London Math. Soc., vol. XIV.)

(**) W. Stahl, *Das Strahlensystem vierter Ordnung und zweiter Klasse.* (Journal de Crelle, t. XCVII, 1884.)

Digitized by Google

paraît pas avoir eu connaissance de ces recherches, qui sont cependant mentionnées par R. Sturm dans sa *Liniengeometrie*, ouvrage classique auquel il aurait pu, pour plus de clarté, renvoyer en plusieurs endroits de son mémoire. Dans mon analyse, je signalerai quelques résultats de Stahl que M. X. pourrait reprendre.

Quoi qu'il en soit, le travail que nous avons à juger mérite de fixer l'attention de l'Académie; il contient une foule de développements nouveaux et des démonstrations originales.

2. L'auteur part de la construction suivante (*) de deux plans ponctuels en correspondance quadratique.

On donne, dans un premier plan ω, deux faisceaux de rayons [A] et [B], et, dans un second plan ω', deux faisceaux de rayons [A'] et [B'] respectivement projectifs avec les faisceaux [A] et [B], mais tels qu'à la droite AB considérée comme élément de l'un ou l'autre des faisceaux [A] et [B] il corresponde, dans les faisceaux [A'] et [B'], deux rayons A'C', B'C' distincts de A'B'; la droite A'B' aura pour homologues deux rayons AC, BC distincts de AB. Cela posé, à un point quelconque M de ω on fait correspondre l'intersection des rayons A'M', B'M' des faisceaux [A'] et [B'], qui sont les homologues des rayons AM, BM des faisceaux [A] et [B]. Lorsque M décrit une droite quelconque m du plan ω, M' parcourt une conique m'^2 passant par A', B', C'; cette courbe se décompose si m passe par l'un des points A, B, C. Par exemple,

(*) Cette construction a été considérée par Hirst (*Nouvelles Annales*, 1866, p. 213) comme la plus simple. Reye (*Geometrie der Lage*) en indique plusieurs autres.

Digitized by Google

si a, a' sont deux rayons homologues des faisceaux [A], [A'], à tout point M de a correspond un point déterminé de a', à l'exception du point A de a, pour l'homologue duquel on peut prendre un point quelconque de la droite B'C'. Les points A, B, C, A', B', C' sont les *points principaux* de la transformation quadratique.

3. La droite MM', qui joint deux points homologues quelconques de ω et ω', engendre une congruence $C_{4,2}$ du quatrième ordre et de la deuxième classe, qui est représentée univoquement par les points de ω (ou de ω'), en ce sens qu'en général un rayon de $C_{4,2}$ est déterminé par sa trace sur ω (ou sur ω'). Cependant, de chacun des points principaux partent une infinité de rayons; par exemple, toute droite joignant A à un point de la droite B'C' fait partie de $C_{4,2}$. Nous rencontrons ainsi six *plans singuliers* qui renferment des faisceaux de rayons de la congruence, à savoir les plans AB'C', BC'A', CA'B', A'BC, B'CA, C'AB. Les faisceaux en question peuvent être désignés par les symboles (A, B'C'), (B, C'A'), etc.

Représentons l'intersection des plans ω, ω' par s ou t' suivant qu'elle est considérée comme une droite de ω ou de ω'; cette droite, que M. X. appelle *axe* de la transformation, est d'abord supposée avoir une position tout à fait quelconque par rapport aux triangles fondamentaux ABC, A'B'C'. Soient s'^2, t^2 les coniques correspondantes dans la transformation (P_μ, P'_μ). Les droites joignant les points homologues de s et s'^2 forment un faisceau du troisième ordre φ'_ω; de même celles qui joignent les points homologues de t^2 et t' appartiennent à un faisceau du troisième ordre φ_ω. Les rayons de ces faisceaux font partie de $C_{4,2}$; l'axe est un *rayon double* de la congruence

Digitized by Google

et une tangente double de φ_ω et de φ'_ω. On voit que ω et ω' sont également des *plans singuliers* de $C_{4,2}$.

Les faisceaux projectifs [A], [A'] marquent sur l'axe deux ponctuelles projectives, qui ont deux points doubles D_a, D'_a. Les droites qui joignent les points correspondants des rayons homologues AD_a, $A'D_a$ font partie de C_{42}; elles enveloppent généralement une conique tangente aux droites AD_a, $A'D_a$. Il résulte de là que les plans AD_aA', AD'_aA' sont encore des *plans singuliers;* désignons-les par α_1, α'_1. On trouve de la même manière deux plans singuliers β_1, β'_1 passant par la droite BB', et deux plans singuliers γ_1, γ'_1 passant par la droite CC'.

La congruence possède donc quatorze plans singuliers, qui sont de trois espèces différentes.

4. M. X. détermine synthétiquement la *classe* de la surface focale de la congruence et en déduit l'ordre au moyen d'une formule de F. Klein; ces deux caractéristiques sont respectivement 4 et 8.

Le *rang* d'une congruence est le nombre des points d'une droite quelconque l tels que deux rayons de la congruence issus de l'un de ces points soient situés avec l dans un même plan; pour abréger, j'appellerai ces points des *points coplanaires* de l. Le rang de $C_{4,2}$ est 2; c'est ce que M. X. conclut de certaines formules générales. Il serait intéressant de déduire directement, de la génération de $C_{4,2}$, l'ordre de sa surface focale et le rang.

5. Dans l'étude des congruences, il convient d'examiner les surfaces F_l engendrées par les rayons qui s'appuient sur une droite donnée l. Lorsque l a une position quelconque, la surface F_l est du sixième ordre; car

Digitized by Google

un plan quelconque δ mené par l contient la directrice quadruple l et deux rayons g, g'. Le point gg' est un *point double* de F_l; lorsque δ tourne autour de l, ce point engendre une cubique gauche γ_l passant par les points coplanaires de l. La section de F_l par un plan quelconque est une sextique qui a un point double sur l et trois points doubles sur γ_l; elle est du genre *un* et de la douzième classe. Soient X, Y′ les traces de l sur les plans ω, ω' et X′, Y leurs homologues dans la transformation (P_p, P'_p). La section de F_l par ω se décompose en trois droites qui sont les rayons de φ_ω passant par X, et en une cubique; celle-ci passe par les points A, B, C, qui correspondent à des rayons des faisceaux (A, B′C′), (B, C′A′) et (C, A′B′), par les traces X, Y des rayons XX′, YY′, par la trace du second rayon contenu dans le plan lY′, enfin par les traces des trois rayons de φ'_ω issus de Y′.

6. Il est intéressant d'étudier les modifications de la surface F_l d'après les positions particulières de la directrice l.

Si l'on prend pour directrice un rayon quelconque a du faisceau [A] et qu'on appelle a' le rayon homologue du faisceau [A′], la surface F_l se compose des faisceaux [A, B′C′], [A′, BC] à compter deux fois et d'une série réglée F_a, formée par les droites joignant les points correspondants des ponctuelles projectives [a], [a']. La quadrique F_a touche les huit plans singuliers ω, ω', AB′C′, A′BC′, β_1, β'_1, γ_1, γ'_1; par suite, lorsque a tourne autour de A, les quadriques F_a ainsi obtenues appartiennent à un réseau tangentiel (Stahl). Les génératrices du second mode des séries réglées F_a sont les rayons d'une seconde

Digitized by Google

congruence E_a qui est également du quatrième ordre et de la seconde classe. Les rayons des faisceaux [B], [C] donnent lieu à des séries réglées F_b, F_c dont les directrices appartiennent à des congruences E_b, E_c analogues à E_a. Les quatre congruences $C_{4,2}$, E_a, E_b, E_c ont même surface focale (Stahl).

Les rayons de la congruence $C_{4,2}$ qui s'appuient sur une droite quelconque m du plan ω et sur la conique correspondante m'^2 engendrent une surface cubique F_m. La droite double u de F_m est également droite double d'une surface cubique $F_{n'}$ dont les génératrices sont les rayons de $C_{4,2}$ qui s'appuient sur une certaine droite n' du plan ω'; les droites u sont les éléments d'une congruence du 6e ordre et de la 4e classe (Stahl).

On peut prendre pour directrice d'une surface F_l une droite quelconque qui rencontre l'axe et est située dans l'un des plans singuliers α_1, α'_1, ...; la surface se décompose alors en un plan double et en une surface du 4e ordre. Si la directrice l est un rayon de $C_{4,2}$, elle devient directrice quintuple et la surface F_l est du genre zéro.

Je citerai encore un cas particulier remarquable. Soient r_1, r_2, r_3, r_4 les quatre rayons de la congruence qui passent par un point quelconque de l'espace, et soient ρ_1, ρ_2, ρ_3 les intersections des faces opposées r_1r_2 et r_3r_4, r_1r_3 et r_2r_4, r_1r_4 et r_2r_3 du quadrarête $r_1r_2r_3r_4$. Si l'on prend pour l la droite ρ_1, la cubique nodale de F_l a deux points réunis en O sur ρ_1 et un seul point dans un plan quelconque mené par ρ_1; cette courbe est donc nécessairement plane.

Cette partie du mémoire contient beaucoup de résultats propres à l'auteur.

Digitized by Google

7. M. X. traite ensuite des lieux des points coplanaires des droites de l'espace, problème original si je ne me trompe.

Considérons d'abord un faisceau de rayons (O, δ), c'est-à-dire de centre O et situé dans le plan δ. Chaque rayon contient deux points coplanaires; mais O est aussi un point coplanaire pour les traces, sur δ, de chacun des six plans $r_1 r_2$, $r_1 r_3$, ... (notations de ci-dessus). Il en résulte que le lieu des points coplanaires des rayons du faisceau (O, δ) est une courbe η_8 du 8e ordre, avec un point sextuple en O.

Si le plan δ est le plan $r_1 r_2$, la courbe η_8 se compose des droites r_1, r_2 à compter trois fois (tout point de r_1 ou r_2 est trois fois coplanaire) et d'une conique η_2 qui touche ρ_1 en O. Si le point O appartient à l'un des plans singuliers passant par AA', BB' ou CC' ou si le plan δ passe par l'axe, la courbe η_8 se compose d'une droite et d'une courbe du 7e ordre.

Les courbes η_8 qui correspondent aux différents plans δ passant par un même point O, engendrent une surface rationnelle du 8e ordre, qui a un point sextuple en O et quatre droites triples r_1, r_2, r_3, r_4. Cette surface peut aussi être définie comme le lieu des cubiques nodales des surfaces F_i qui ont pour directrice un rayon quelconque de la gerbe O, ou comme le lieu des points coplanaires des rayons de cette gerbe. Elle se décompose lorsque O est situé dans l'un des plans singuliers ω, ω', α_1, α'_1, β_1, β'_1, γ_1, γ'_1.

8. Les coniques que l'on vient de désigner par η_2 appartiennent à un complexe de coniques E_2. Un plan quelconque δ renferme une conique η_2, lieu des points

Digitized by Google

coplanaires des rayons du faisceau (O, δ) qui a pour centre l'intersection des rayons de $C_{4,2}$ situés dans ce plan. Par un point quelconque O passent d'abord les six coniques η_2 situées dans les plans $r_1 r_2$, $r_1 r_3$ ...; l'ensemble de ces courbes peut être appelé le sixain *relatif au point* O. Ensuite, si O′ est un point quelconque de la conique η_2 située dans le plan $r_1\ r_2$, la droite OO′ est située dans un même plan avec deux rayons r'_1, r'_2 de $C_{4,2}$ issus de O′, de manière que le point O appartient aussi à une conique η_2 située dans le plan $r'_1 r'_2$. Ainsi, O′ étant un point quelconque d'une conique du sixain relatif à un point O, toutes les coniques du sixain relatif à O′ passent par O.

On a vu qu'un rayon quelconque n d'un faisceau quelconque (O, δ) contient deux points coplanaires N, N′ et que le lieu de ces points est une courbe η_8. Deux des rayons de $C_{4,2}$ issus de N sont dans un même plan ν passant par n; de même deux rayons de $C_{4,2}$ issus de N′ sont dans un même plan ν' avec n. Le plan ν contient une conique η_2 du sixain relatif à N, et le plan ν' contient une conique du sixain relatif à N′. Ces deux coniques ont la corde commune NN′. On en conclut que sur la surface U engendrée par celles des coniques η_2 des sixains relatifs aux différents points de la courbe η_8 qui sont situés dans des plans menés par O, la ligne η_8 est une courbe double. De plus, si les rayons de $C_{4,2}$ situés dans le plan δ se coupent en I, la conique η_2 relative au faisceau (I, δ) appartient à U. Il résulte de là que la section de U par δ est du 18e ordre, et tel est aussi l'ordre de U. Les plans des coniques η_2 génératrices de U enveloppent un cône de la 3e classe.

Lorsque le plan δ passe par deux rayons r_1, r_2 de $C_{4,2}$

Digitized by Google

issus de O, la courbe η_8 se compose d'une conique η_2 et des droites r_1, r_2 à compter trois fois; la surface U est maintenant constituée par deux surfaces de 5e degré qui ont pour directrice triple respectivement r_1 ou r_2 et par une surface monoïde du 8e degré.

La suite des développements sur le complexe E_2 est difficile à résumer en quelques lignes. Cependant, pour en marquer l'intérêt, je citerai encore les résultats suivants :

Il existe une correspondance biunivoque entre les rayons d'un certain complexe rectiligne spécial et les coniques η_2 du complexe E_2.

Le complexe E_2 est du 48e ordre, si par ordre on entend le nombre des coniques qui passent par un point donné et s'appuient sur une droite quelconque.

Les coniques de E_2 dont les plans passent par une même droite, engendrent une surface du 8e ordre.

Après cette étude du cas général de (P_ν, P'_ν), l'auteur indique plusieurs cas particuliers, mais ne traite que celui où les points principaux C, C′ coïncident. Il dit qu'on obtient encore une congruence du 4e ordre et de la 2e classe, sans observer que la gerbe de rayons qui a pour centre le point C peut s'en détacher, de manière qu'il ne reste plus qu'une congruence du 3e ordre et de la 2e classe. Cette congruence a déjà été étudiée par Stahl (*loc. cit.*).

M. X. aborde également certaines correspondances dans les espaces à plus de trois dimensions. Cette partie du mémoire sort du programme, car en renvoyant à la *Geometrie der Lage*, par Reye, l'Académie n'avait visé que l'espace ordinaire.

Digitized by Google

9. Deux gerbes de plans en correspondance quadratique engendrent par l'intersection des plans homologues une congruence du deuxième ordre et de la quatrième classe. M. X. se contente d'énoncer les principales propriétés de cette congruence en supposant qu'on les déduise, par voie de dualité, de celle qui résulte de deux plans ponctuels en correspondance quadratique.

10. Le chapitre II traite de la correspondance quadratique entre deux gerbes de rayons G_r, G'_r dont les sommets sont O, O'. La définition de la correspondance est analogue à celle qui a été employée pour les plans ponctuels. Soient a et b deux rayons de G_r, a' et b' deux rayons de G'_r; on établit une correspondance projective d'une part entre les faisceaux de plans $[a]$ et $[a']$, d'autre part entre les faisceaux $[b]$ et $[b']$, mais au plan ab considéré comme élément des faisceaux $[a]$ et $[b]$, on fait correspondre, dans les faisceaux $[a']$ et $[b']$ deux plans $a'c'$, $c'b'$ qui se coupent suivant une droite c'; de même au plan $a'b'$ correspondent deux plans ac et bc, distincts du plan ab. L'homologue m' d'un rayon m de G_r est à l'intersection des plans des faisceaux $[a']$ et $[b']$ qui correspondent aux plans am et bm. Lorsque m décrit un plan quelconque μ de la gerbe O, son homologue m' engendre un cône μ'^2 du second ordre qui passe par a', b', c'. Cependant, lorsque m tourne autour de O dans un plan ν passant par a, m' se meut dans le plan ν' homologue de α, sauf que l'on peut considérer comme l'homologue de la droite a du plan ν une droite quelconque menée par O' dans le plan $b'c'$. Les plans cm, $c'm'$ se correspondent également dans deux faisceaux projectifs $[c]$, $[c']$. Aux rayons a, b, c de la gerbe O correspond, respecti-

Digitized by Google

vement, un rayon quelconque de la gerbe O′ situé dans les plans $b'c' \equiv \alpha'$, $c'a' \equiv \beta'$, $a'b' \equiv \gamma'$; de même, aux rayons a', b', c' correspond un rayon quelconque de G_r situé respectivement dans les plans $bc \equiv \alpha$, $ca \equiv \beta$, $ab \equiv \gamma$.

Cela posé, *le lieu des points d'intersection des couples de rayons correspondants des gerbes* O,O′ *est une biquadratique gauche de première espèce, qui passe par les centres* O,O′ *et touche en ces points les rayons* m, n′ *qui correspondent à la droite* OO′ *comme élément de* G'_r *ou de* G_r. En effet, ce lieu appartient aux deux quadriques engendrées l'une par les faisceaux projectifs $[a]$ et $[a']$, l'autre par les faisceaux projectifs $[b]$ et $[b']$.

Soit δ un plan quelconque mené par m; les rayons de G'_r qui correspondent aux rayons du faisceau (O, δ) sont les génératrices d'un cône quadratique Γ^2 qui passe par a', b', c', m' $(m' \equiv O'O)$; désignons par δ^2 la conique suivant laquelle Γ^2 rencontre le plan δ. M. X. traite plusieurs problèmes intéressants sur les courbes δ^2.

D'abord, lorsque δ tourne autour de m, δ^2 engendre une surface cubique V^3 qui a un point conique en O′ et passe par les droites m, a', b', c', m'.

Ensuite, on peut considérer le système des coniques δ^2 obtenues en supposant le point O′ fixe et le point O variable sur la biquadratique, car celle-ci peut être engendrée d'une infinité de manières au moyen de deux gerbes en correspondance quadratique, dont les sommets O,O′ sont deux points quelconques de la courbe. Le lieu des coniques δ^2 situées dans les plans osculateurs de la biquadratique est une surface du vingt-quatrième ordre qui a pour droites dodécuples les arêtes a', b', c' du trièdre fondamental fixe O′, et pour droites doubles

Digitized by Google

neuf autres droites passant par O'; cette surface possède également quatre coniques doubles. Les couples de coniques δ^2 situées dans les plans bitangents de la biquadratique engendrent quatre surfaces du huitième ordre qui ont pour droites quadruples des arêtes du trièdre O'. Les coniques δ^2 situées dans les plans d'une gerbe O'' engendrent une surface du seizième ordre avec quatre coniques doubles. Il m'a paru que l'auteur ne précise pas suffisamment les conditions dans lesquelles il obtient ces dernières propositions.

11. M. X. étudie également les congruences linéaires [M] qui ont pour directrices deux rayons homologues quelconques m, m' des gerbes G_r, G'_r. Une droite quelconque l appartient à deux de ces congruences; car les rayons de G_r qui s'appuient sur l se transforment en les génératrices d'un cône quadratique; deux de ces génératrices, m' et m'_1, rencontrent l, et si m et m_1 sont les rayons correspondants de la gerbe G_r, les congruences (m, m'), (m_1, m'_1) contiennent la droite l. Les deux congruences se réduisent à une seule si l touche le cône quadratique; ces droites l appartiennent à un complexe [L] du quatrième ordre dont font partie les tangentes à la biquadratique.

Lorsque le rayon m de la gerbe O décrit un plan μ, la congruence linéaire (m, m') engendre un complexe cubique [K]; les cônes cubiques de [K] sont rationnels; une génératrice double passe par O, une génératrice simple par O'. De même, lorsque m' décrit un plan μ', on obtient un second complexe cubique [K']. En faisant varier les plans μ et μ', on rencontre dans la suite des complexes [K] trois complexes linéaires spéciaux qui ont pour axes les droites a, b, c et aussi trois complexes

Digitized by Google

de Reye; les complexes [K′] donnent lieu à une observation analogue. La biquadratique gauche est le lieu des sommets des tétraèdres singuliers de tous les complexes quadratiques qu'on peut former avec les congruences [M].

12. Le chapitre III est consacré à la correspondance quadratique entre deux gerbes G_r, G'_π de sommets O,O′. La correspondance est établie au moyen de deux faisceaux de plans [a], [b] ayant pour arêtes deux rayons de G_r et respectivement projectifs avec deux faisceaux de rayons situés dans deux plans α', β' de G'_π, avec la restriction qu'au plan $ab \equiv \gamma$ correspondent deux rayons b', a' des faisceaux (O′, α'), (O′, β') distincts de la droite $\alpha'\beta' \equiv c'$. Au rayon c' correspondront deux plans distincts $ac \equiv \beta$, $bc \equiv \alpha$. A un rayon m de G_2, on fait correspondre le plan μ' qui passe par les rayons des faisceaux (O′, α'), (O′, β'), homologues des plans am, bm. Lorsque m coïncide avec a, b, c, on peut prendre pour μ' l'un quelconque des plans passant respectivement par a', b', c', etc.

Rappelant la théorie des surfaces monoïdales, M. X. se contente d'énoncer le résultat suivant : *Le point d'intersection* M *des éléments homologues* m, μ' *des gerbes* G_r, G'_π *en correspondance quadratique est en général une surface cubique* F^3 *de la 3e classe, qui possède un seul point conique en* O. Cette surface contient des droites issues de O et appartenant au cône quadratique, lieu des rayons de G_r qui sont les homologues des plans de G'_π menés par la droite OO′; elle passe aussi par quinze autres droites qui sont situées dans les plans menés par les six droites précédentes, combinées deux à deux. La bibliographie relative à cette surface est déjà très étendue.

13. L'auteur étudie ensuite les faisceaux plans (M, μ').

Digitized by Google

Les rayons de ces faisceaux appartiennent à un complexe cubique; les droites menées par O sont des rayons simples, celles qui passent par O′ sont des rayons doubles; les congruences linéaires $[a, a']$, $[b, b']$, $[c, c']$ font partie du complexe; F^3 est une *surface singulière* du complexe: le cône du complexe qui a son sommet en un point M de F^3 se compose du faisceau plan (M, μ') et du cône quadratique qui passe par la cubique gauche unique de F^3 s'appuyant sur les droites a, b, c, MO′ et passant par M.

14. M. X. étudie également plusieurs systèmes de cubiques gauches se rattachant à la correspondance (G_r, G'_π); cette partie du mémoire ne se prête guère à l'analyse et la rédaction manque aussi parfois de clarté.

Le chapitre III se termine par le théorème suivant :

La surface F^3 établit entre les différentes gerbes qui ont leurs centres sur la surface une correspondance linéaire, et chacune de ces gerbes, en correspondance quadratique avec la gerbe G_r, engendre avec celle-ci la même surface F^3.

15. Le chapitre IV traite de la correspondance quadratique entre un plan ponctuel P_p et une gerbe réglée G'_r. La section P'_p de G'_r par le support ω de la forme P_p est en correspondance quadratique avec P_p; soient ABC, A′B′C′ les triangles fondamentaux de la transformation (P_p, P'_p) et appelons a', b', c' les rayons O′A′, O′B′, O′C′ de G_r. Les points doubles U_1, U_2, U_3, U_4 de la correspondance (P_p, P'_p) donnent lieu à quatre *incidences* de la correspondance (P_p, G'_r). Tout plan passant par O′ contient deux rayons m', m'_1 tels que les points correspondants M, M_1 de ω appartiennent à la trace du plan sur ω.

Digitized by Google

Les faisceaux [M, m'] des droites passant par un point de P_p et s'appuyant sur le rayon correspondant m' de G'_r appartiennent à un complexe cubique [R]. En effet, soit δ un plan quelconque, rencontrant ω suivant la droite d; si M est un point quelconque de d et si m' est le rayon correspondant de G'_r, le plan Mm' rencontre δ suivant un rayon du complexe [R]. Or, lorsque M parcourt d, m' engendre un cône quadratique qui coupe d en deux points D', D'_1, et si D, D_1 sont les points homologues des rayons $O'D'$, $O'D'_1$ dans la correspondance (P_p, G'_r), la droite d représente le rayon de [R] qui passe par D ou D_1. Il en résulte que les rayons de [R] situés dans le plan δ forment un faisceau du troisième ordre dont d est un rayon double.

Ce complexe contient les gerbes de droites qui ont pour centres les points O', U_1, U_2, U_3, U_4, A, B, C, ainsi que les congruences linéaires (a_1, a'), (b_1, b'), (c_1, c'), où a_1, b_1, c_1 désignent les droites BC, CA, AB. Les cônes du complexe sont en général du genre *un*; leurs traces sur le plan ω forment un réseau qui a pour points fondamentaux A_1, B_1, C_1, U_1, U_2, U_3, U_4. Lorsque le sommet d'un cône du complexe [R] se déplace sur un rayon de G_r, sa trace sur le plan ω ne change pas et l'on démontre facilement que les traces des cônes du complexe sur ω sont en correspondance biunivoque avec les rayons de G_r. M. X. examine les hypothèses qui rendent le cône du complexe [R] rationnel et celles qui en amènent une décomposition.

16. Le dernier chapitre de l'*Étude sur la correspondance quadratique* a pour objet la combinaison (P_r, G'_r). Soient ω le plan de P_p, O' le sommet de G'_r, P'_p la section

Digitized by Google

G'_r par ω. Il existe entre les formes P_r, P'_p une correspondance quadratique qu'on peut définir ainsi :

On donne dans le plan ω deux ponctuelles $[a]$, $[b]$ qui sont respectivement projectives avec deux faisceaux de rayons $[A']$, $[B']$, mais tels qu'au point $ab \equiv C$ des deux ponctuelles correspondent deux rayons distincts $A'C'$, $B'C'$; au rayon $A'B'$ des deux faisceaux correspondront deux points B, A distincts de C. A une droite m on fait correspondre le point d'intersection M' des rayons des faisceaux $[A']$, $[B']$ qui sont les homologues des points am, bm; la droite $O'M' \equiv m'$ sera l'homologue de m dans la transformation (P_r, G'_r). Aux rayons d'un faisceau (N, ω) de P_p correspondront respectivement les points d'une conique ν'^2 circonscrite au triangle $A'B'C'$ ou les génératrices du cône (O', ν'^2) circonscrit au trièdre $O'A'B'C'$. La ponctuelle marquée sur la droite $AB \equiv c$ par une droite variable m est projective avec le faisceau engendré par la droite CM'.

Le lieu des points d'incidence M de deux éléments homologues m, m' des formes P_p, G'_r est une cubique Γ^3 de la sixième classe, qui passe par A', B', C' et par les points d'intersection des côtés homologues des triangles ABC, $A'B'C'$; les droites correspondantes m enveloppent une courbe du sixième ordre et de la troisième classe; enfin les plans correspondants mm' enveloppent un cône du sixième ordre et de la troisième classe.

17. Les congruences linéaires $[m, m']$ donnent lieu à des développements intéressants. Lorsque m et m' se coupent sur Γ^3, la congruence se décompose en un plan réglé et une gerbe; lorsque m coïncide avec BC ou m' avec $O'A'$, la congruence est remplacée par un complexe linéaire spécial.

Digitized by Google

Une droite quelconque l appartient en général à deux congruences (m, m'). Cependant, lorsque l appartient au plan réglé P_r ou à la gerbe G'_r, cette droite fait partie d'une infinité de ces congruences, et celles-ci appartiennent respectivement à un complexe cubique $[L]$ ou $[L']$; ces complexes se décomposent dans certains cas.

Lorsque deux congruences $[m, m']$, $[n, n']$ ont un rayon commun l, les traces M', N' de m', n' sur le plan ω sont nécessairement en ligne droite avec le point $mn \equiv Q$, et toutes les droites menées par Q dans le plan $m'n'$ sont communes aux deux congruences; l'auteur dit que ces congruences sont *accouplées*. Une congruence donnée $[m, m']$ peut être accouplée à une infinité d'autres $[n, n']$; la droite n engendre un faisceau du troisième ordre et le point N' décrit une cubique; le lieu de ces congruences $[n, n']$ est un complexe du troisième ordre.

18. Pour terminer, M. X. étudie une correspondance remarquable qui se déduit de la transformation (P_r, G'_r). Projetons le plan réglé P_r à partir d'un point quelconque O de l'espace; nous obtenons ainsi une nouvelle gerbe réglée G_r qui est en correspondance quadratique avec G'_r. Le lieu des incidences des rayons homologues des gerbes G_r, G'_r est une surface cubique F^3; lorsque le point O varie, les surfaces F^3 sont les éléments d'un système linéaire de troisième espèce. L'auteur conclut de là une transformation birationnelle entre un espace ponctuel et un espace planaire.

L'analyse qui précède dépasse les limites ordinaires d'un rapport académique. Mais je tenais à montrer le grand intérêt scientifique de ce travail qui se rattache à la géométrie réglée, branche récente dont les développe-

Digitized by Google

ments sont déjà prodigieux, mais dont il reste encore à explorer beaucoup de chapitres. M. X. s'excuse de n'avoir pu, faute de temps, donner à ses recherches toute l'ampleur qu'il aurait désirée; mais l'Académie avait entendu restreindre à l'espace ordinaire la question du concours. La rédaction témoigne d'un défaut d'habitude de la langue française et manque souvent de clarté. Les indications bibliographiques sont complètement omises. Il manque aussi l'étude de la correspondance (P_p, G_π).

L'absence de la mention des travaux de Hirst et Stahl est peut-être intentionnelle.

Dans une revision soignée de son travail, l'auteur pourrait faire disparaître les imperfections et combler les lacunes.

En conséquence, j'ai l'honneur de proposer à la Classe des sciences :

1° De couronner le mémoire : *Étude sur la correspondance quadratique;*

2° De publier ce travail dans les *Mémoires* in-4° après que l'auteur en aura soumis à l'Académie une nouvelle rédaction améliorée dans le sens des observations consignées dans le présent rapport ou annotées sur le manuscrit. »

Les autres commissaires, MM. Demoulin et Deruyts, se rallient à ces conclusions.

La Classe adoptant les conclusions du rapport de ses commaissaires a décerné sa *médaille d'or*, d'une valeur de *huit cents francs*, à l'auteur du mémoire, M. le professeur Giovanni Bordiga, de l'Université de Padoue.

Digitized by Google

PRIX CHARLES LEMAIRE

EN FAVEUR DES QUESTIONS RELATIVES AUX TRAVAUX PUBLICS.

(Huitième période : 1er juillet 1905 au 30 juin 1907.)

Rapport des Commissaires délégués à Messieurs les Directeur, Secrétaire perpétuel, membres de la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique (*).

MESSIEURS,

Conformément aux conclusions de notre rapport sur la septième période (1er juillet 1903 au 30 juin 1905) du concours pour le prix Charles Lemaire en faveur des questions relatives aux Travaux publics, la Classe des sciences a attribué au texte du testament mystique de Mlle Lemaire, en date du 28 novembre 1890, une interprétation adéquate aux intentions de la testatrice et à celles de son frère Charles, ingénieur honoraire des Ponts et Chaussées de Belgique, longtemps l'un des maîtres de la grande maison d'entreprises de travaux publics, Gouin et Cie.

(*) Le jury était composé de MM. Van der Mensbrugghe, *président*, Dufourny, ingénieur en chef, directeur des Ponts et Chaussées; Lambin, ingénieur principal des Ponts et Chaussées, chef du Cabinet de M. Delbeke, Ministre des Travaux publics; Massau; Lagasse de Locht, inspecteur général des Ponts et Chaussées, président de la Commission royale des Monuments, *rapporteur*.

Digitized by Google

Cette interprétation peut se résumer comme suit :

1° Les spécialistes, qui signalent leurs études, leurs expériences, leur pratique concernant *des questions relatives aux travaux publics*, par un simple rapport bref et précis, peuvent être considérés comme des concurrents du prix Charles Lemaire;

2° De tels rapports sont d'autant plus dignes du prix qu'ils offrent des vues plus originales;

3° Il ne doit pas y avoir une coïncidence *absolue* entre la période biennale et celle pendant laquelle les concurrents auront dû opérer pour obtenir les résultats soumis au jugement de l'Académie (*).

Premier choix.

Cela dit, trois œuvres appellent plus particulièrement l'attention bienveillante de la Classe des sciences.

Tout d'abord, occupons-nous des autres mémoires.

Examen des divers mémoires.

I. — *Note sur les portes de flot automobiles*, par R. Derycke, ingénieur principal des Ponts et Chaussées.

Application parfaite des formules de la mécanique à la solution d'un problème tout spécial : la manœuvre, par le jeu des eaux, des petits ouvrages destinés à empêcher les crues d'une rivière ou le flot d'un fleuve à marée, de pénétrer jusque dans une vallée affluente.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 12, 1905, pp. 662-664.

Digitized by Google

II. — *Calcul des installations de chauffage par l'eau chaude à basse pression*, par T. Mathieu, capitaine du génie, répétiteur à l'École militaire.

La science du chauffage et de la ventilation des habitations en général et des grands édifices en particulier est loin d'avoir dit son dernier mot, quoiqu'elle ait fait, en ces dernières années, des progrès remarquables en France, en Allemagne et en Belgique.

Par ses recherches ingénieuses, notamment en démontrant comme l'auteur le fait à propos des divers dispositifs de chauffage par l'eau chaude, qu'on peut ramener les calculs d'une installation de chauffage à des abaques aidant singulièrement à la détermination du choix entre divers projets, le capitaine Mathieu a élagué, d'une façon rationnelle, une branche encore très touffue de la physique industrielle.

L'instrument d'élagage, manié avec beaucoup de dextérité par le savant capitaine, est surtout le calcul. Sans négliger le concours de la langue mathématique, précise entre toutes les langues, il importe, en matière de chauffage et de ventilation, d'observer, de cataloguer, d'interpréter scientifiquement le plus grand nombre de faits possible, afin d'arriver à l'explication rationnelle de phénomènes multiples encore fort obscurs, telle la permanence des courants d'air dans les grands édifices chauffés et ventilés à l'aide des systèmes les plus perfectionnés.

De même qu'en hydraulique, des expériences de laboratoire ou des observations faites sur quelques installations seulement ne suffisent point pour la détermination des divers coefficients en usage, telles les valeurs du coefficient de transmission des surfaces chauffantes à eau

Digitized by Google

chaude, en calories par heure, par mètre carré de surface chauffante et pour 1° de différence entre le fluide chauffant et l'air chauffé, celui-ci ne se mouvant que sous l'action de l'échauffement au contact de la surface chauffante.

A mesure que se multiplieront dans notre pays les grandes installations de chauffage et de ventilation, il sera plus facile de les soumettre aux investigations de la méthode expérimentale, d'établir des comparaisons entre les résultats dus aux observations scientifiques, et d'en déduire des conclusions positives en matière de chauffage et de ventilation des grands espaces.

Ce n'est point la faute du capitaine Mathieu s'il a dû, comme chacun chez nous, recourir aux beaux travaux de l'auteur classique allemand Rietschel.

Nous manquons de travaux originaux en la science du chauffage et de la ventilation, parce que les exemples importants, étudiés et exécutés d'une façon rationnelle, ne sont encore ni assez nombreux ni d'un assez long usage en Belgique.

III. — Les travaux de M. Vierendeel, ingénieur en chef, directeur du Service technique provincial de la Flandre occidentale, professeur à l'Université de Louvain :

a) *Son nouveau type de ponts rivés en métal;*

b) *Le type analogue pour poutres droites en béton armé à grande portée;*

c) *Sa nouvelle théorie des pièces chargées debout;*

d) *Sa nouvelle théorie de la stabilité des fondations.*

M. Vierendeel est très avantageusement connu de l'Académie royale de Belgique. Il a été lauréat du Prix du Roi pour l'architecture métallique.

Digitized by Google

Son cours de stabilité des constructions récemment publié est la preuve, s'il en fallait une, que ce praticien, ancien chef de service des Ateliers de construction de La Louvière, est un professeur de haut mérite sachant exposer la science si complexe de la stabilité des constructions avec une clarté, une méthode et une autorité qui lui valent de grands et mérités succès, à l'Université, auprès de ses élèves, et, dans le monde des ingénieurs, auprès des spécialistes.

M. Vierendeel est l'ennemi de l'emploi de la diagonale dans les tabliers des ponts métalliques et, par conséquent, son inimitié quelque peu exclusive s'abat sur les poutres en treillis.

Les expériences qu'il a faites en 1897, à Tervueren, sur un tablier métallique de son système, sous le contrôle de l'un de nous, M. Lambin, n'ont malheureusement pas été comparatives. Ce n'est la faute ni de l'auteur ni des ingénieurs préposés au contrôle, notre collègue et M. l'ingénieur principal Christophe, un autre lauréat de l'Académie. N'était la dépense, il eût fallu soumettre aux mêmes épreuves et le tablier métallique de M. Vierendeel et un tablier absolument identique ne se différenciant du premier que par la substitution d'éléments triangles aux éléments quadrangles de l'auteur.

Nous pensons que les poutres treillissées ne seront pas exclues de l'usage courant pour des portées supérieures à 20 ou 25 mètres; aux portées inférieures convient la poutre pleine. Les treillis américains à articulations, quoique malaisés à monter, sont des pièces d'une fabrication et d'un emploi très rationnels puisque l'hypothèse de l'*articulation*, sur laquelle se base d'ordinaire le calcul des poutres à treillis, y est réalisée de la manière la plus approximative possible.

Digitized by Google

Quelques-uns d'entre nous estiment que le type Vierendeel des poutres droites à grandes portées est d'une application plus rationnelle lorsqu'il s'agit de le réaliser en béton armé, ainsi que l'ont fait les ingénieurs des Ponts et Chaussées français en Tunisie.

La théorie de M. Vierendeel, relative aux pièces chargées debout, est contestée par l'un de nous, M. Massau (*). Preuve nouvelle que les meilleurs esprits, aux prises avec les concepts théoriques de la science de l'ingénieur, peuvent ne point s'entendre. L'ingénieur complet doit être, à la fois, un savant et un artiste, si bien qu'à vouloir considérer quelque problème de la technique des travaux publics d'une façon tantôt trop spéculative, tantôt au point de vue trop exclusivement pratique, on contribue au progrès de la science sans arriver à une solution définitive dans l'art de l'ingénieur.

Heureusement, grâce à la nature des choses, il y a une telle répercussion entre la science et l'art appliqués aux travaux publics, que les progrès de celui-ci et de celle-là ne sauraient être longtemps ni ralentis ni moins encore arrêtés par des essais mathématiques manquant de rigueur.

La théorie de M. Vierendeel, relative à la stabilité des fondations, est aussi contestable.

Il propose pour déterminer la profondeur à laquelle on doit asseoir directement sur le terrain meuble la base d'une fondation, par exemple la base d'une pile tubulaire ou d'un caisson, la formule suivante :

$$P = \delta h \left[\omega + \frac{f\gamma h}{2} \left(\frac{1 - \sin \alpha}{1 + \sin \alpha} + 2 \frac{1 + \sin \alpha}{1 - \sin \alpha} \right) \right]^{(**)}$$

(*) *Annales des ingénieurs de Gand*, 1904, t. III, 3e fascicule.

(**) *Cours de stabilité des constructions*, t. VI. Maçonneries. Fondations. Béton armé, p. 219.

Digitized by Google

dans laquelle

P représente le poids du massif en maçonnerie,

ω la section transversale du massif,

γ le périmètre de cette section transversale,

h la hauteur de la partie du massif engagée dans le terrain,

δ la densité de celui-ci,

f le coefficient de frottement du terrain sur lui-même ou sur le massif de fondation,

α l'angle du talus naturel.

La formule de Rankine, applicable à ce cas,

$$P = \delta h \omega \left(\frac{1 + \sin \alpha}{1 - \sin \alpha}\right)^2$$

donne, dit M. Vierendeel (*), des valeurs de P trop faibles; elle ne tient nullement compte des conditions techniques observées dans des expériences fondamentales de M. Kourdumoff.

Ces expériences, à s'en tenir à la description de M. Vierendeel lui-même (**), n'ont été faites que dans le laboratoire. D'après un auteur, la formule de Vierendeel donne quelquefois une résistance inférieure à celle qui résulte de la formule de Rankine. Or, on sait que cette dernière suppose un état d'équilibre éloigné de l'équilibre limite. Le même auteur affirme que la détermination exacte de cet équilibre limite est un problème résolu par le calcul.

(*) *Loc. cit.*

(**) *Loc. cit.*, pp. 211-212.

Digitized by Google

Les mémoires mis à part.

IV. — *Épuration des eaux d'égout par le système « Puech »*. (D'après une conférence donnée à la Société belge des Ingénieurs et des Industriels, le 4 mai 1907.) Première partie par Armand Puech. Deuxième partie par Rolandez.

M. Puech pratique la « préfiltration », avant la filtration, à l'aide de filtres dégrossisseurs de son système. La dimension de ce filtre dégrossisseur est moitié moindre que celle des bassins de décantation servant à recueillir les premiers dépôts de l'eau avant qu'elle ne passe au travers des filtres à sable proprement dits.

Le filtre du procédé « Puech » breveté consiste essentiellement en trois lits de gravier, de grosseurs décroissantes, reposant sur des tôles perforées.

Il a été mis en œuvre, non dans des expériences de laboratoire, mais :

1° Sur les eaux de la Seine, en amont et en aval de Paris;

2° Sur les eaux de la Tamise, à Londres;

3° Sur la Loire, à Nantes;

4° Sur l'Huisne, au Mans;

5° Sur la Divette, à Cherbourg;

6° Sur le Guadalaviar, à Valence (Espagne);

7° Sur la Kouza, à Tiflis (Russie);

8° Sur le barrage du Ternay, à Annonay;

9° Sur la Medjada, à Tunis;

10° Sur les eaux de source du Neez, à Pau.

Quelles qu'aient été ces eaux de nature si diverse, depuis celles des sources de montagne jusqu'aux eaux de

Digitized by Google

rivière contenant 200,000 microbes et plus par centimètre cube, jusqu'à celles des fleuves orientaux véhiculant 25 % de boue, partout les résultats ont été des plus satisfaisants *au point de vue des eaux alimentaires*.

V. — *Épuration des eaux résiduaires*, par le système physico-chimique Émile Vial.

Ce système est mis en pratique depuis plusieurs années à l'usine d'études et de démonstration de Haren-Nord, près Bruxelles, établie à côté de l'orifice émissaire du grand collecteur de la Senne, qui charrie, à lui seul, près de 100,000 mètres cubes d'eau par jour.

Sous les auspices du Gouvernement belge, une application a été faite à Westende sur notre littoral; il est question d'appliquer le même procédé aux eaux résiduaires de la Ville d'Ostende.

Les opérations peuvent se résumer comme suit : l'eau à épurer est additionnée d'un réactif approprié, la chaux. Par suite de la précipitation chimique, l'eau est déjà partiellement clarifiée.

Puis elle sort de la *poche à boue*, où elle s'est dépouillée de la majeure partie de son impureté et passe dans le *bassin de clarification*. Elle y circule sur une masse d'eau immobilisée, en débordant au-dessus de murs transversaux qui affleurent au niveau supérieur du bassin et qui sont percés, à la partie inférieure, d'ouvertures permettant aux boues de se réunir dans une partie déclive.

Les particules solides se déposent grâce à une inclinaison appropriée des parois du bassin, tandis que l'eau, clarifiée en quelques minutes, s'écoule, à la sortie,

Digitized by Google

limpide, complètement épurée et suffisamment stérilisée.

Quant aux boues, elles sont aspirées, refoulées dans des bacs à une certaine hauteur où elles se décantent à leur tour. La couche liquide supérieure évacuée, les boues descendent, par leur propre poids, dans des appareils sécheurs et subissent ensuite une préparation qui les transforme en engrais.

L'application de ce système à des quantités d'eau considérables se fait par multiplication du nombre de bassins et non par augmentation des dimensions.

VI. — *Le Port et le canal maritime de Bruges*, par M. L. Coiseau.

Il ne nous est pas possible de résumer ce beau mémoire présenté à la Société des Ingénieurs civils de France. D'ailleurs, à quoi bon? Mieux vaut visiter l'œuvre de MM. Coiseau et Cousin, entrepreneurs des travaux de premier ordre qui ont doté la Belgique d'un port de mer en eau profonde. Ces travaux véritablement grandioses ont permis d'empiéter sur le domaine de la mer. Le môle de Zeebrugge a été construit à l'aide d'un système créé par les auteurs : les voilà devenus, si l'on peut dire, des maîtres de l'Océan.

Bien des détails d'exécution sont originaux et devenus classiques. Il en est un seul sur lequel nous devons de nouveau appeler l'attention : l'emploi de grands caissons en béton servant à former la base du môle du port de Zeebrugge (*).

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 12, p. 662, 1905.

Digitized by Google

Le caisson-bloc moyen (car on en a fait de plus grandes dimensions pour la partie extrême du môle), de 25 mètres de longueur, de 7m50 de largeur dans la partie au droit du terre-plein, de 9 mètres de largeur dans la partie au delà, et d'une hauteur variant de 7 à 9 mètres suivant le niveau du terrain de fondation, est renfermé dans une sorte de caisson en fer, avec armatures, lequel sert d'enveloppe extérieure.

Le caisson-bloc flotte; les vides laissés dans l'intérieur sont suffisants pour contrebalancer le poids du béton et permettre au bloc d'émerger de 60 à 80 centimètres.

Voici le caisson-bloc équipé, remorqué à l'extrémité déjà faite de la partie de la jetée, et maintenu en place par des treuils, par des remorqueurs et par des guides contre l'action du courant de jusant.

« Quand l'étale du courant, écrit M. Coiseau (*), qui » ne dure généralement pas plus d'un quart d'heure, est » arrivé, on enlève les bouchons qui ferment les trois » orifices préparés pour laisser entrer l'eau à l'intérieur; » celle-ci s'y déverse et le bloc s'enfonce petit à petit; » les vagues, en passant par-dessus, activent son enfon- » cement; finalement, il est envahi de tous les côtés; » d'épaisses tranches d'eau se précipitent dans l'évide- » ment et il coule; un énorme bouillonnement annonce » que l'opération est terminée.

» Ce moment est assez impressionnant, ajoute modes- » tement l'inventeur; cette grosse masse disparaissant » sous les bouillonnements de l'eau en impose; la » reverra-t-on et dans quel état?

(*) *Le Port et le canal maritime de Bruges*, par L. Coiseau, pp. 63-64.

Digitized by Google

» Nous retrouverons le caisson-bloc à marée basse; il » émerge d'à peu près 1 mètre. »

Alors, il est débarrassé de ses agrès, et sauf pendant le plus fort courant de flot vers marée haute, le remplissage des évidements par du béton se fait sans discontinuité.

Conclusion.

Nous ne croyons faire tort à aucun des savants concurrents prénommés du Prix Lemaire en proposant, à l'unanimité, à la Classe des sciences, d'attribuer ce prix aux magnifiques, utiles et originaux travaux si bien conçus et réalisés à Zeebrugge par MM. Coiseau et Cousin.

Assurément, les constructeurs peuvent puiser dans ce bel exemple des enseignements très étendus, applicables aux différentes branches des travaux publics.

Les études et les réalisations de MM. Puech et Vial offrent aussi des côtés originaux, utiles à la science salutaire de l'hygiène publique, mais, d'autre part, des progrès s'y peuvent produire sous l'influence soit des auteurs eux-mêmes, soit de leurs émules; en outre, le succès de leurs travaux est jusqu'à présent moins parfait et moins éclatant que celui de MM. Coiseau et Cousin. Nous estimons qu'il n'est pas possible de les mettre sur le même rang que ceux-ci. Toutefois, nous proposons à la Classe des sciences, à l'unanimité aussi, d'attribuer *ex æquo* à MM. Puech et Vial une *mention très honorable*.

G. Van der Mensbrugghe.
J. Massau.
Ch. Lagasse-de Locht.
A. Dufourny.
A.-H. Lambin.

Digitized by Google

PRIX J.-S. STAS.

La Classe décerne à M. Erculisse, pharmacien, à Ixelles, le prix fondé à la mémoire de J.-S. Stas.

RAPPORTS.

Sur le rapport de M. de la Vallée Poussin, la Classe décide le dépôt dans les archives d'une note de M. Brasseur, ingénieur honoraire des mines : *Essai de solution du théorème de Fermat :* « Au-dessus du carré, il n'y a pas de puissance indécomposable en deux puissances de même indice que la première. »

Recherches sur l'influence exercée par le voisinage d'un diélectrique solide sur le potentiel de décharge électrique dans les gaz; par G. Lambrechts.

Rapport de M. Van der Mensbrugghe, premier commissaire.

« L'influence dont il s'agit peut s'exercer de deux manières : le diélectrique peut modifier plus ou moins le champ des lignes de force, ou bien faire varier le potentiel de décharge.

Il y a trois ans, MM. Lussana et P. Carnazzi ont publié quelques résultats relatifs à l'influence exercée par un corps isolant sur la longueur de l'étincelle produite

Digitized by Google

quand les électrodes d'un micromètre sont reliées à une machine d'induction.

L'auteur du mémoire actuel s'est proposé de compléter ces expériences en considérant toutefois le potentiel de décharge au lieu de la longueur de l'étincelle.

M. Lambrechts décrit d'abord le dispositif expérimental; il ne manque pas d'indiquer les précautions à prendre et les corrections à faire pour tenir compte des variations de pression ou de température.

Je ne puis songer à reproduire ici les détails des nombreuses expériences décrites dans le mémoire; je me borne à déclarer que les résultats sont clairement exposés et que les dix-huit figures (au trait) qui s'y rapportent sont faites avec soin. C'est pourquoi j'ai l'honneur de proposer l'impression du travail de M. Lambrechts dans la collection des *Mémoires* in-8°. »

M. De Heen, deuxième commissaire, adhère aux conclusions du savant premier commissaire.

M. Alex. de Hemptinne, troisième commissaire, se rallie aux conclusions des deux savants premiers commissaires.

La Classe adopte également ces conclusions.

PRÉPARATIFS DE LA SÉANCE PUBLIQUE ANNUELLE.

MM. le Paige et Lagrange donnent lecture de leurs communications qui figureront au programme de cette solennité.

Digitized by Google

Séance publique du 17 décembre 1907.

M. C. le Paige, directeur.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Prennent également place au bureau : MM. Ern. Discailles, président de l'Académie, et J. Winders, directeur de la Classe des beaux-arts.

Sont présents : MM. Julien Fraipont, *vice-directeur;* Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, M. Mourlon, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, Alb. Lancaster, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Lameere, *membres;* A. Rutot, V. Willem et Alex. de Hemptinne, *correspondants.*

Assistent à la séance :

Classe des lettres et des sciences morales et politiques. — MM. S. Bormans, V. Brants, Jules Leclercq, M. Wilmotte, Ern. Gossart, *membres;* W. Bang, *associé.*

Classe des beaux-arts. — MM. Edg. Tinel, *vice-directeur;* G. De Groot, Henri Hymans, G. Huberti, Louis Lenain et Xav. Mellery, *membres.*

Digitized by Google

L'étude de la Terre; discours par C. le Paige, directeur de la Classe.

L'étude de la Terre semble si naturellement et presque si exclusivement réservée aux géologues qu'il paraîtra aventureux de ma part de tenter, dans une compagnie qui a toujours compté et qui compte encore des représentants si éminents de la géologie, l'exposé des recherches qui ont été faites sur la constitution de notre globe.

Si néanmoins vous voulez bien me permettre de l'essayer, peut-être pourrai-je faire voir que le problème qui se présente n'est susceptible d'une solution quelque peu satisfaisante qu'en faisant appel aux données de l'astronomie, et non pas de cette partie de l'astronomie qui nous apparaît, brillant de tous les charmes d'une poésie grandiose, qui nous révèle les mondes lointains des espaces indéfinis, les nébuleuses aux aspects étranges, les étoiles qui enchantent nos nuits comme celles qu'aucun œil humain ne perçoit, mais, au contraire, l'astronomie entourée de tout un cortège de formules compliquées dont la lecture effraie parfois même les initiés.

Je ne me dissimule guère la difficulté d'une pareille tâche, bien que mon rôle soit des plus modestes et ne consiste que dans l'exposé d'un point de l'histoire des Sciences.

Les anciens, à une époque déjà bien éloignée de nous, avaient reconnu la sphéricité de la Terre, dont ils avaient même, avec quelque exactitude, mesuré les dimensions. Cette sphéricité était universellement accep-

Digitized by Google

tée lorsque la constatation d'un fait en apparence bien minime vint modifier les idées reçues et donner suite à une série de recherches dont je voudrais vous entretenir.

L'abbé Richer, envoyé à la Guyane par l'Académie des sciences de Paris, s'aperçut que son pendule à secondes, parfaitement réglé à Paris, ne l'était plus à Cayenne. La durée de l'oscillation avait changé, et ce n'était point là l'effet du déréglage de l'instrument : les dimensions en étaient restées les mêmes, autant que les procédés de mesure de cette époque permettaient de l'apprécier.

Cela se publiait en 1671. Presque en même temps, en 1673, Huygens découvrait la relation qui existe entre la durée de l'oscillation du pendule et la longueur de l'espace parcouru par un corps, dans sa chute, pendant un temps déterminé.

Aujourd'hui, ces deux faits nous semblent si intimement liés qu'on a quelque scrupule à les rappeler. Mais alors il fallut, pour les interpréter, toute la pénétration de celui qui, si l'histoire est exacte, put déduire la théorie des mondes de l'observation de la chute d'une pomme : Newton, dans ses Principes de la Philosophie naturelle, expose la raison du phénomène : la longueur de l'espace parcouru par un corps qui tombe dépend de l'attraction de la Terre, et si la durée de l'oscillation d'un pendule invariable n'est pas la même à Paris et à Cayenne, c'est que la Terre n'est point une sphère, mais un sphéroïde; et il ne se borne pas à cette constatation, il sait, en supposant l'homogénéité de la Terre et en étudiant son équilibre hydrostatique, en calculer l'ellipticité.

Ainsi, sans mesure d'aucune sorte, rien qu'en se fon-

Digitized by Google

dant sur l'équilibre d'une masse fluide homogène en rotation, le créateur de la mécanique céleste déterminait une limite de l'aplatissement de notre globe.

Et cette vérité une fois découverte, une seconde en découlait tout naturellement : le renflement équatorial expliquait la précession des équinoxes, ce phénomène grandiose découvert par Hipparque. La précession des équinoxes se rattachait ainsi à l'action du Soleil et de la Lune, action qui, elle-même, donnait l'interprétation des marées.

Dès le premier jour, vous le voyez, les faits s'enchaînent : la Terre supposée fluide doit s'aplatir, son aplatissement se mesure par la durée de l'oscillation du pendule, comme par la grandeur du déplacement des pôles.

Les successeurs de Newton s'appliquèrent à développer les idées de l'immortel géomètre auquel, seul entre tous, Gauss décerne le titre de *Summus*. C'est ainsi que Maclaurin, dans le chapitre XIV de son Traité des Fluxions, paru en 1742, examine les conséquences des diverses hypothèses sur les variations de la densité avec les distances à la surface; il conclut, entre autres, que si cette variation est combinée avec l'hypothèse que la densité au centre soit trois fois plus grande qu'à la surface, l'aplatissement de la Terre est de $^1/_{289}$.

Mais, dans cette marche des idées, il faut attacher une importance spéciale à un travail de Clairaut, un de ces mathématiciens prodigieux par leur précocité, qui, à l'âge de seize ans, communiquait à l'Académie des sciences de Paris une extension considérable des découvertes de Descartes en exposant les principes fondamentaux de la théorie des courbes à double courbure.

Digitized by Google

C'est en 1743 qu'il donne sa Théorie de la Figure de la Terre, tirée des Principes de l'hydrostatique.

Après avoir conclu, comme Newton, à la forme ellipsoïdale de la Terre, supposée fluide, Clairaut examine les conséquences que l'on peut déduire d'hypothèses faites sur les lois de la nature. Alors qu'en partant de la théorie newtonienne de l'attraction et supposant la densité de la terre uniforme, on est amené à attribuer à notre globe un aplatissement de $^1/_{231}$, la théorie des tourbillons de Descartes conduirait à un aplatissement de $^1/_{580}$ environ.

Or, cette dernière théorie, exigeant que toutes les molécules du corps soient entraînées vers le centre de la Terre, reviendrait à imaginer dans la théorie newtonienne une densité infinie au centre.

Clairaut, s'appuyant sur les mesures géodésiques effectuées à cette époque, est amené à rejeter la théorie des tourbillons : nous pouvons déjà conclure de ses calculs que la distribution des densités devra se faire par une loi intermédiaire entre celle de l'homogénéité et celle qui consisterait à admettre un accroissement indéfini.

Ce n'est pas la seule tentative qui fut faite de vérifier les hypothèses sur la constitution physique de la Terre par les conséquences qu'on en peut déduire.

D'Alembert, dans le traité qu'il consacra en 1749 à la question de la précession des équinoxes et de la nutation de l'axe de la Terre, examine quelle valeur on pourrait donner à l'aplatissement de la Terre en supposant celle-ci rigide et composée de couches dont la densité irait en croissant de la surface au centre et en conservant à la précession la valeur que lui donnent les observations, valeur dont l'incertitude ne pouvait s'élever qu'à

Digitized by Google

une minime fraction de seconde d'arc. Il en conclut que l'aplatissement devrait être inférieur à $^1/_{256}$; trompé par le résultat des mesures géodésiques qui donnait à cette grandeur la valeur de $^1/_{174}$, il est amené à rejeter l'hypothèse : en fait, c'est la mesure qu'il eût fallu examiner de plus près.

Presque en même temps, un autre géomètre illustre, Euler, reprenait la théorie du mouvement de notre globe.

Pour y arriver, il donne à notre Terre les propriétés d'un solide invariable, au sens où le définit la mécanique. Sur ce fondement, Euler étudie la rotation de la Terre. Bien d'autres ont traité le problème après lui, modifiant son exposition, l'améliorant en quelque point, mais sans rien introduire de vraiment essentiel qu'Euler n'y ait déjà aperçu.

Valeur de la précession, origine de la nutation et détermination de sa grandeur et surtout étude de ce fait établi d'ailleurs par d'Alembert que la Terre tourne autour d'un axe variant constamment de position dans le corps, rien n'échappe à son attention : on retrouve même, dans ses calculs, ce petit terme de $^1/_{100}$ de seconde environ, dont on attribue la découverte à Poinsot et qui résulte immédiatement de l'existence de la précession.

Il est vrai que lorsque Euler déduit de ses principes l'existence théorique d'une variation des latitudes provenant du déplacement, dans la Terre, du pôle instantané de rotation, il est vite forcé de conclure, des observations de son temps, que le déplacement est insensible. La théorie n'est pas ébranlée, elle ne peut pas ne pas être vraie, mais aucune mesure, en 1758, n'était à même d'en constater l'exactitude; l'axe de rotation de la Terre serait en coïncidence, pratiquement absolue, avec son axe de

Digitized by Google

figure ou, pour parler plus correctement, avec l'axe du plus grand moment d'inertie.

Et cinquante ans plus tard, lorsque Laplace, dans ce livre qui marque la première étape après les Principes de Newton, dans l'histoire de la Mécanique céleste, aborde le même problème, c'est la même conclusion qui s'imposera à lui. Pendant près d'un siècle encore, elle restera comme le fondement inébranlable de la théorie de la Terre.

Les géomètres ont donc, dans cette période qui s'étend de 1687, date de l'apparition des Principes de Newton, à 1758, date des communications d'Euler aux Académies de Berlin et de Saint-Pétersbourg, établi la raison des faits constatés par l'observation, en admettant la fluidité primitive de la Terre qui explique sa forme et, par suite, les grandes lois de la précession et de la nutation, puis l'invariabilité de notre globe qui permet de vérifier, dans les limites de la précision atteinte alors, la valeur numérique des constantes déduites de l'observation des astres.

Que fallait-il conclure de cet ensemble majestueux de théories. C'est que la Terre, fluide à son origine, était, dans la suite des temps, parvenue à un état de rigidité absolue.

Cette conclusion pouvait-elle paraître téméraire? Évidemment non : la grandiose conception de Laplace sur l'origine de notre système planétaire était là dans tout l'éclat de sa séduisante nouveauté, prête à expliquer les deux stades qu'exigeait la théorie mathématique.

La Terre, parcelle d'une nébuleuse qui s'étendait, à l'origine, jusqu'aux confins du monde planétaire, devait avoir été primitivement fluide. Bien plus, elle l'était encore dans sa plus grande partie; les faits observés s'ac-

Digitized by Google

cordaient pour le prouver. La température ne s'élève-t-elle pas d'un degré à mesure que, dépassant une couche de quelques mètres d'épaisseur variable suivant les climats, on pénètre d'une trentaine de mètres à l'intérieur de la Terre? A six millions de mètres de la surface, la température serait de deux cent mille degrés; à soixante kilomètres déjà, elle atteint deux mille degrés; tous les métaux, toutes les roches sont en fusion.

« Ainsi, quarante mille mètres, dit Arago, dans son Astronomie populaire, telle est la mesure approchée de l'épaisseur de l'écorce terrestre. »

Et de là cette conception que nous avons tous connue, qui se retrouve encore dans un grand nombre d'écrits, où l'on nous parle de l'écorce solide du globe, de la croûte terrestre, cette conception d'un océan de feu recouvert d'une mince pellicule sur laquelle s'étendent nos continents, nos océans, nos montagnes. Du même coup se trouvaient expliqués et les volcans et les tremblements de terre, et les filons métalliques, et les poussées de roches plutoniennes au milieu des terrains de sédiments.

Aussi bien cette température de 200,000 degrés n'était pas pour effrayer : lorsque le célèbre P. Secchi veut évaluer la température du Soleil, n'arrive-t-il pas à 5,334,840° pour un point de la surface? Et le P. Secchi semble même craindre d'être trop modéré. M. Waterston arrivait à 9 ou 10 millions de degrés ; 5 à 6 millions n'est qu'une limite inférieure.

La Terre, de même origine que le Soleil, pouvait donc, sans que la chose parût extravagante, conserver une température de vingt-cinq à trente fois plus faible.

Sans doute, ces nombres ont été bien réduits depuis lors : la température que nous attribuons au Soleil est

Digitized by Google

mille fois moindre. James Thomson a montré que la loi de variation des températures avec la profondeur peut fort bien s'accorder avec une température initiale analogue à celle que nous attribuons au Soleil; mais, sans discuter cette question de quantité, voyons quelle conclusion l'on peut déduire de l'hypothèse d'une fluidité primitive du globe terrestre, fluidité due à sa température élevée originelle.

Exposée aux rayonnements des espaces célestes, la Terre se refroidit : ce refroidissement peut s'opérer de deux manières.

Si le corps est solide ou imparfaitement fluide, le refroidissement se produira par conductibilité, c'est-à-dire de proche en proche; s'il est fluide, de manière à permettre le mouvement libre des molécules, il s'opérera par convection.

Pour la Terre primitivement fluide, le second mode de refroidissement a dû, le premier, entrer en action. S'il en est ainsi, à un moment donné la température croît à mesure que l'on s'éloigne de la surface. Mais, d'un autre côté, la pression augmente. La température du point de liquéfaction s'élève et il en résulte qu'en tenant compte de cette cause, la tendance à la solidification est plus grande au centre qu'à la surface.

Il faut donc introduire ces deux éléments : la loi qui exprime l'accroissement de la température avec la distance à la limite extérieure, la loi de variation du point de liquéfaction sous l'action de la pression.

Si l'augmentation de la température avec la profondeur est assez rapide pour que ses effets à résister à la tendance à la solidification surpassent l'effet de la pression, la tendance du corps à devenir imparfaitement fluide et plus tard solide commencera par la surface.

Digitized by Google

Si c'est l'inverse qui a lieu, le passage de la fluidité parfaite à la fluidité imparfaite commencera au centre.

Dans le premier cas, aucune solidification superficielle ne se produira tant qu'une partie interne conservera sa fluidité primitive; les parties supérieures condensées, en admettant qu'il s'agisse de matières dont la densité augmente à mesure que la température diminue, descendraient vers le centre. Le procédé de refroidissement par convection continuera jusqu'au moment où toutes les parties de la masse auront perdu le degré de fluidité qui permet le mouvement des particules. A ce moment, le procédé de refroidissement par conductibilité commence dans toute la masse : il s'accentue rapidement à la surface, se marque très lentement à mesure que l'on s'en éloigne. Après un temps suffisant, le corps sera composé d'une enveloppe solide et de matières fluides intérieures, dont la fluidité s'accroîtra à mesure qu'on approche du centre.

Dans la seconde hypothèse, l'accroissement de pression augmente la tendance à la solidification, plus que l'augmentation de température ne tend à la liquéfaction, la masse se refroidira d'abord par convection. Puis ce mode cessera d'agir, même pour les parties supérieures.

Le corps, à cet état final, se composera donc d'un noyau et d'une enveloppe solide, séparés par une couche imparfaitement fluide, dont rien ne peut, au surplus, nous permettre de déterminer l'épaisseur, qui peut même devenir nulle.

En présence d'un état fluide primitif, nous sommes ainsi conduits à admettre que la Terre peut être à l'un des trois états suivants :

1° Elle consiste en une écorce extérieure solide et une

Digitized by Google

masse interne fluide, dont la fluidité augmente à mesure qu'on approche du centre;

2° Elle est formée d'un noyau et d'une enveloppe solide séparées par une couche intermédiaire imparfaitement fluide;

3° Elle est entièrement solide.

Les lois du refroidissement ne peuvent nous permettre de décider.

Les géologues, nous l'avons dit, ont accepté longtemps la première hypothèse.

Les géomètres se sont crus tenus à une réserve plus grande.

Poisson, qui, dans sa Théorie de la chaleur parue en 1835, a exposé les modes de refroidissement que je viens d'indiquer, sans poursuivre jusqu'aux conséquences finales énoncées par Hopkins en 1839, observe que « pour contenir les gaz incandescents à ce degré de compression et de chaleur, il faudrait une force extraordinaire dont on ne saurait se former une idée; on peut douter, ajoute-t-il, si la couche solidifiée du globe aurait une épaisseur et une cohésion suffisantes pour résister à l'effort des couches fluides intérieures pour se dilater. »

Aussi Poisson conclut-il que la Terre est entièrement solide, du centre à la surface, qu'elle a perdu depuis longtemps sa chaleur d'origine et qu'il faut expliquer d'une autre manière la loi de croissance de la température avec la profondeur.

Ajoutons immédiatement que l'explication qu'il imagine de ce fait n'a guère trouvé de partisans.

Mais les doutes exprimés par Poisson, son étude même du procédé de refroidissement de la Terre ont dû conduire à l'examen auquel s'est livré le géomètre anglais

Digitized by Google

Hopkins, de la première partie des conclusions que j'ai rapportées tantôt. Si la Terre est composée d'un noyau fluide et d'une enveloppe solide, quelle doit être l'épaisseur de celle-ci?

C'est dans l'examen de la valeur de la précession dans l'hypothèse acceptée que Hopkins cherche la solution du problème. Par une suite de déductions fort ingénieuses, toutes tirées du calcul, Hopkins conclut que l'épaisseur de la croûte ne peut être inférieure à 1,600 kilomètres, un quart de rayon terrestre. Peut-être même, comme le fit observer lord Kelvin, l'évaluation de Hopkins restait-elle en dessous de la vérité et eût-il fallu étendre presque jusqu'aux limites admises par Poisson, l'épaisseur de la couche solidifiée.

Cette conclusion était-elle de nature à satisfaire les géologues? Reporter à 1,600 kilomètres l'origine des actions volcaniques ou sismiques paraissait difficile. Aussi Hopkins, qui était géologue, est-il tenté de conclure que la matière fluide des volcans actuels existe dans des réservoirs d'extension limitée, formant non pas un *océan*, mais des *lacs* de matière en fusion.

Je n'ai pas l'intention, je n'ai surtout pas la compétence qui serait nécessaire pour discuter cette théorie spéciale de Hopkins, mais il me semble qu'il fournit lui-même les éléments d'une solution qui n'exige pas la présence actuelle de *lacs* fluides pour expliquer l'émission des laves.

Adoptant l'hypothèse que la solidification est avancée par la pression, il fait observer qu'une portion de la masse intérieure pourrait être maintenue à l'état de fluidité par la disparition de la pression supérieure qui, existant, l'aurait solidifiée.

Digitized by Google

S'il en est ainsi, toute dislocation de la partie externe de la Terre en vertu de la contraction de la masse totale peut amener la diminution de pression nécessaire pour produire brusquement le passage d'une partie solide à l'état de fluidité.

Au surplus, de nouvelles conceptions allaient se faire jour qui devaient modifier nos idées sur le degré de rigidité de la Terre.

C'est en 1863 que sir William Thomson se proposa de déterminer ce degré; celui-ci, d'après l'illustre physicien, influera sur deux ordres de phénomènes : celui des marées et celui de la précession.

La complication du phénomène des marées, jointe au petit nombre des données expérimentales recueillies, ne permettait guère de conclure qu'à une rigidité plus grande que celle du verre; mais la grandeur de la précession déduite du calcul fait pour une Terre absolument rigide se rapproche tellement de celle que fournit l'observation qu'il est possible de conclure que la Terre possède une rigidité supérieure à celle de l'acier.

Dans son mémoire, sir William Thomson avait signalé, comme particulièrement propres à résoudre le problème proposé, les données déduites des marées dont la période est de quatorze jours et d'un mois.

Notre éminent associé sir G.-H. Darwin, auquel sont dus de si importants travaux, que malheureusement je n'ai pu mentionner dans cette revue rapide, bien qu'ils se rattachent intimement aux questions que j'ai cru pouvoir vous exposer, travaux qui jettent une si vive lumière sur l'histoire primitive du système planétaire, a communiqué, en 1881, à l'Association britannique pour l'avancement des sciences, le résultat de ses recherches

Digitized by Google

sur ce point spécial et ses conclusions sont venues confirmer celles de lord Kelvin.

Mais, dans ce résumé, forcément bien incomplet, des efforts tentés par les géomètres pour mettre en harmonie, à l'aide du calcul, les résultats déduits de l'observation, nous approchons d'une époque où une découverte astronomique de la plus haute valeur vient apporter son contingent à la série des moyens mis en œuvre pour fonder la théorie physique de la Terre : je veux parler de la variation des latitudes.

Sans doute, tout n'a pas été dit sur cette question, bien des points en restent encore obscurs, mais dans l'état où elle se trouve, elle conduit à des conclusions qui, sans doute, resteront définitives.

Je m'y suis déjà arrêté un instant en vous parlant des travaux d'Euler. Ce savant géomètre établit l'existence théorique de cette variation; on peut même trouver dans ses mémoires quelques formules directement applicables aux observations.

Cependant, il faut attendre jusqu'en 1821 pour voir Bessel tenter, par des observations combinées d'étoiles et d'une mire méridienne, de déterminer l'angle que font l'axe instantané de rotation de la Terre et l'axe du plus grand moment d'inertie. Ces observations furent faites à Königsberg. Plus tard, en 1844, Peters tente la même détermination par d'autres procédés. Il est suivi par Maxwel, Nyren, Downing et quelques autres comme Fergola, qui, en 1883, émettait nettement l'idée d'une coopération internationale pour l'étude du problème.

Ce n'est cependant qu'en 1888 que la question préoccupe la généralité des astronomes, à la suite des travaux de Kuestner à l'Observatoire de Berlin.

Digitized by Google

Ces latitudes que l'on avait, depuis des siècles, considérées comme des grandeurs absolument invariables, sont en réalité soumises à des changements. L'émotion soulevée par cette découverte suscita des travaux nombreux et continus à Berlin, à Prague, à Leiden.

Le fait, mis hors de doute, exigeait une explication; c'est que, en effet, la variation peut être réelle ou apparente. Elle le serait, par exemple, si les réductions des observations étaient affectées d'une erreur introduisant une variation périodique, comme le serait celle de la réfraction, ou d'une erreur dans la détermination d'une constante employée, comme celle de l'aberration.

Il faut même observer que les travaux de Kuestner avaient été entrepris dans le but de déterminer cette dernière constante, et seule la différence entre la valeur qu'il obtient et celle qu'établissaient d'autres théories le conduisit à expliquer les discordances par l'hypothèse de la variation de la latitude de Berlin.

Mais l'une des explications les plus naturelles du phénomène constaté, en en établissant du même coup la réalité, naissait des travaux d'Euler.

Les latitudes varient parce que la Terre tourne autour d'un axe qui la rencontre en des points variables; la formule de la variation est celle de Peters et la période devrait être théoriquement de 306 jours. Sans doute, d'autres éléments pouvaient modifier quelque peu le phénomène, mais dans son ensemble il correspond au mouvement eulérien.

Cependant, en soumettant les observations faites pendant une longue série d'années à une analyse approfondie, l'astronome américain Chandler eut la gloire d'attacher son nom à la découverte d'une période du

Digitized by Google

phénomène qui s'étendrait à 430 jours environ au lieu des 306 qu'assignait la théorie d'Euler.

Je dois forcément laisser de côté l'examen des travaux consacrés à la détermination précise de la longueur de cette période et même de sa constance pour ne retenir que le fait de l'allongement de la période eulérienne.

Peut-on conclure de cette discordance que la théorie est inexacte? De nouveau, l'analyse doit intervenir.

Elle ne le peut faire qu'en examinant l'hypothèse d'Euler, celle qui a servi à établir les équations fondamentales.

Euler avait-il tenu compte, dans les limites où l'analyse mathématique le permet, des circonstances que révèle l'observation?

Deux voies s'ouvraient pour traiter le problème ainsi posé :

L'une fut suivie par un éminent géomètre italien, M. G. Volterra.

Frappé de l'existence sur notre Terre de phénomènes périodiques qui, sans modifier d'une façon permanente les moments d'inertie, exigent cependant le transport des masses, M. Volterra introduit dans la formation des équations de rotation de la Terre, les mouvements cycliques.

Les ressources de l'analyse lui permirent de poser le problème et de le résoudre : il montra que dans son hypothèse, il est possible d'imaginer des mouvements qui expliqueraient l'allongement de la période eulérienne.

Mais, d'autre part, M. Newcomb attaque le problème d'une façon différente, et sa solution un peu modifiée par deux géomètres anglais, MM. Hough et Larmor, semble devoir expliquer définitivement le phénomène.

Digitized by Google

La période eulérienne s'allonge parce que la Terre n'est pas le solide invariable défini par Euler, mais un corps qui se déforme élastiquement. Et ici, fait important à noter, nous retrouvons un nouveau moyen de déterminer la rigidité de la Terre : il faut que cette rigidité soit plus grande que celle de l'acier.

Et voilà qu'une seconde fois, quarante ans après la première tentative faite par lord Kelvin en s'attachant à deux faits d'observation bien distincts, l'analyse revient à cette même conclusion : la Terre prise dans son ensemble est plus rigide que l'acier.

Il ne s'agit ici que de calculs assez sommaires; mais la voie une fois ouverte, il était possible de préciser davantage.

La question relative à la distribution des densités a reçu dans ces dernières années d'importantes contributions.

Après les hypothèses de Laplace et de Roche est venue se placer celle de M. Wiechert.

Celui-ci imagine que la densité, au lieu de se représenter par une fonction de la distance au centre, varie brusquement à partir d'une certaine surface. La Terre serait composée d'une enveloppe rigide de matières rocheuses reposant par l'intermédiaire d'une couche plastique sur un noyau de fer. La densité moyenne de la Terre (5, 6) comparée à celle des parties superficielles (3) s'accorderait parfaitement avec l'existence d'un noyau de fer de densité (8). M. Wiechert trouve dans l'accord qu'il établit entre les mesures relatives à l'aplatissement et celles que comportent la précession et la nutation une vérification de son hypothèse.

D'autre part, M. Herglotz a pu appliquer l'hypothèse

Digitized by Google

de M. Wiechert à l'examen qu'exige l'existence de la période de Chandler.

En introduisant, dans la solution de cette question, le coefficient de rigidité de la Terre, il a pu obtenir une détermination de ce nombre qui permet de mettre d'accord les diverses données d'observation.

Mais il est possible de faire appel à d'autres constatations et notamment à celles qui se déduisent de l'emploi du pendule horizontal.

C'est en 1873 que Zöllner invente ce précieux instrument grâce auquel tant de données ont été recueillies sur les mouvements sismiques.

L'appareil est fort simple dans son principe. Imaginons une masse fixée à l'extrémité d'une tige qui peut elle-même tourner autour d'un axe vertical; une porte suspendue sur des gonds en peut donner une idée grossière. Supposons que l'on déplace l'axe de suspension, la porte tournera. Le mouvement aura lieu dès que l'axe cessera d'être dans la verticale, ce qui pourrait avoir lieu, soit par un mouvement des supports, soit par une variation dans la direction de la pesanteur. Si la suspension est suffisamment libre, la masse tendra à reprendre une position d'équilibre et, pour y parvenir, exécutera une série d'oscillations.

L'instrument sera donc à même d'enregistrer les mouvements du sol dus aux ondes sismiques et l'analyse de ses déplacements fournira tout ce qui est nécessaire à l'étude du phénomène.

Sous la forme primitive que j'indiquais, d'un bâti suspendu sur ses gonds, je me souviens l'avoir vu fonctionner à Bonn, dans l'été de 1878, lors d'une secousse

Digitized by Google

de tremblement de terre : au même instant, tous les contrevents d'une façade de l'hôtel où je me trouvais se rabattirent contre la muraille; plus de vingt pendules horizontaux avaient fonctionné en même temps, marquant le passage de l'onde sismique.

Mais ce n'est évidemment pas à des appareils aussi rudimentaires qu'il faudrait recourir pour apprécier les phénomènes délicats dont il me reste à vous entretenir.

Laissons de côté les ondes produites par l'ébranlement du sol pour signaler un autre ordre de faits.

Depuis longtemps, les astronomes avaient pu constater des variations périodiques dans la position de l'axe de rotation de la lunette méridienne; pour ma part, j'ai étudié d'une manière continue la variation de l'inclinaison de la méridienne de Cointe et j'ai pu y constater une période annuelle qui se lie évidemment aux phénomènes météorologiques et en partie à la circulation de l'eau dans le sol; j'ai pu constater de même l'existence d'une période diurne. J'avais même, en relevant les observations méridiennes de Greenwich pour une durée très étendue, cru découvrir une période beaucoup plus longue que l'année et qui, je le pense, doit se rattacher aux grandes périodicités thermiques signalées par M. Lockyer. Le sol, dans sa partie superficielle, a donc des mouvements périodiques et le pendule horizontal peut les constater. Mais ces phénomènes seront liés à ceux qui résulteraient de la variation de la verticale. Il faudrait les en détacher.

Pour y parvenir, il suffirait d'observer les mouvements d'un pendule placé dans des conditions où les oscilla-

Digitized by Google

tions du sol d'origine thermique cesseraient presque complètement de se manifester.

C'est ce qu'a fait M. Hecker, dont l'Académie, on s'en souvient, a honoré les remarquables travaux exécutés en vue de déterminer l'intensité de la pesanteur en plein océan en leur accordant le prix fondé par notre savant confrère M. Lagrange.

Supposons qu'on puisse se soustraire entièrement aux influences signalées plus haut et imaginons l'action que doit produire un corps attirant, la Lune par exemple, sur un pendule.

Il est évident que si la Terre cède sous l'action de la Lune, comme le ferait un corps sans rigidité, la variation mutuelle du support et du pendule sera nulle; si au contraire la Terre est absolument rigide, s'il n'y a pas de marée des corps solides, il y aura déplacement relatif. Ce déplacement pourrait être calculé.

Si l'on compare le déplacement calculé au déplacement observé, la valeur de la différence renseignera sur le degré d'obéissance de la Terre au corps attirant.

M. Hecker a pu soumettre au calcul une série de près de trois années d'observations faites à l'aide de pendules horizontaux placés dans une salle située à 25 mètres de profondeur à l'Observatoire de Potsdam.

L'analyse des observations a clairement montré l'action lunaire et permis de conclure à une rigidité de la Terre voisine de celle de l'acier.

M. le docteur Schweydar, dont l'Académie a également pu apprécier les beaux travaux exécutés à l'Observatoire de Heidelberg, a entrepris de soumettre à une analyse semblable de longues séries d'observations de pendules

Digitized by Google

faites à Strasbourg par von Rebeur, à Nikolajew par Kortazzi et celles qu'il a faites lui-même à Heidelberg, et il les a étudiées principalement au point de vue des marées lunaires de quatorze jours et d'un mois.

Les résultats auxquels il est parvenu sont d'un haut intérêt, car ils lui ont permis de calculer, de diverses façons, le coefficient de rigidité de la Terre.

Il en a conclu, notamment, que la Terre doit être constituée d'une écorce solide reposant sur un noyau également solide, par l'intermédiaire d'une couche plastique sur laquelle flotte, en quelque sorte, la partie extérieure.

Arrivé au terme de l'esquisse trop longue et cependant bien incomplète, des efforts tentés par les géomètres pour expliquer, par une conception bien déterminée de la constitution de la Terre, les diverses lois constatées par l'Astronomie, me sera-t-il permis d'attirer un instant votre attention sur l'analogie que présentent les dernières conclusions que je viens d'indiquer avec celles qu'a défendues pendant vingt ans avec une énergie que rien n'a pu ébranler, notre regretté confrère Folie?

Sans doute, l'idée que l'on peut se faire de la constitution du globe, d'après les travaux que j'ai mentionnés, n'est pas absolument celle de notre confrère; sans doute, on ne peut, comme il le faisait, conclure à l'indépendance absolue de la partie extérieure de la Terre et de son noyau central, mais n'y a-t-il pas dans sa conception une part de vérité? L'avenir dira peut-être un jour ce que ses travaux contenaient de conforme à la réalité.

Cette conception, un peu modifiée, ne permettra-t-elle pas d'éclaircir enfin cette énigme de l'histoire géologique de la Terre, l'existence de périodes glaciaires?

L'explication a été tentée, et dans sa *Question de*

Digitized by Google

l'Équateur en Géologie, le P. D. Kreichgauer a exposé les motifs tirés de la Géologie qui lui semblaient militer en faveur d'un déplacement de l'écorce sur le noyau.

Jusqu'ici la solution ne semble qu'une tentative discutable, mais sur laquelle l'attention doit être appelée, comme le remarque l'auteur d'une analyse publiée dans le *Bulletin* de la Société astronomique allemande.

Pour le moment, bornons-nous à constater combien les mathématiques ont contribué à élucider ce captivant problème de la constitution de notre globe.

Ce sont elles qui nous ont conduits à une conception de nature à satisfaire les géologues tout en reliant dans un ensemble harmonieux les faits empruntés aux domaines les plus éloignés que l'Astronomie a découverts.

Elles ont été le véritable instrument du raisonnement. Elles ne prétendent pas à plus; mais leur rôle est déjà suffisamment grand si, déduisant d'une hypothèse toutes les conséquences qui en découlent, elles ont servi à écarter les conceptions erronées et à raffermir celles qui contenaient une partie de la vérité.

N'est-ce pas là ce qu'exprimait d'Alembert au début du *Traité de la précission des équinoxes* et qui me servira de conclusion : « L'esprit de système est quelquefois nécessaire pour nous mettre dans le chemin de la vérité; il est presque toujours incapable de nous y conduire par lui-même. Éclairé par l'observation de la nature, il peut entrevoir les causes des phénomènes, mais c'est au calcul à assurer pour ainsi dire l'existence de ces causes en déterminant exactement les effets qu'elles peuvent produire en comparant ces effets avec ceux que l'expérience découvre. »

Digitized by Google

Sur le système mathématique des nombres de Manéthon;
par Ch. Lagrange, membre de l'Académie.

I.

Dans des travaux dont l'ensemble comprend à l'heure actuelle une trentaine d'années, j'ai, prolongeant la voie ouverte par Brück et par notre illustre Quetelet, défendu l'idée suivante : le développement de l'humanité à la surface de la terre est soumis à des conditions régulatrices de nombre; en d'autres termes, il existe une loi mathématique de l'histoire. Cela forme une suite naturelle à la physique du globe. Que cette idée soit bien dans l'ordre, c'est ce que prouverait, en dehors de la valeur intrinsèque de l'idée prise en elle-même, le fait d'une science nouvelle aujourd'hui constituée : la *sociologie;* cette science a pour objet les lois systématiques de l'existence des sociétés. La loi de l'histoire est donc le terme fondamental ou premier de la formule qui, en embrassant cette science, la résumera.

Ici même, il y a sept ans, j'ai eu l'honneur de mettre en évidence les deux éléments concrets les plus généraux qui se rapportent à cet objet. Ces deux termes, dont la découverte est due au génie de Brück, — pour lui, dès à présent et dans l'avenir, titres de gloire suffisants, — sont : la loi quadrangulaire du relief du globe et la loi quinquaséculaire de la période historique de succession des peuples chefs.

Il importe, pour la pleine compréhension de notre lec-

Digitized by Google

ture, d'apprécier l'intérêt scientifique tout actuel de ces deux grands termes du sujet.

La loi quadrangulaire résulte d'un simple coup d'œil sur le document de première main, savoir ici un globe terrestre. L'expérience de l'enseignement le prouve. Ainsi que je l'ai constamment vérifié en signalant cette structure quadrangulaire dans mon cours de géodésie de l'École d'application de l'artillerie et du génie, il suffit de la simple vue d'abord, ensuite, comme vérification, de la mesure des quadrants équatoriaux, pour que sa vérité de *fait* s'imprime dans l'esprit avec la force de la simple évidence. N'est-il donc pas étrange qu'alors que cette loi quadrangulaire, élément fondamental de la géologie et de la géophysique, se démontre pour tout le monde en se montrant, elle ait passé inaperçue dans des travaux auxquels une vaste érudition assure cependant l'autorité la plus légitime et la moins contestée? Qu'il me soit permis, dans cette libre discussion, de citer un ouvrage magistral, considéré dans cet ordre comme le dernier mot des connaissances actuelles, je veux dire le célèbre travail de M. le professeur Suess : « Das Antlitz der Erde », « La Face de la Terre ». Ce dernier mot, résultat d'une longue investigation, serait qu'il n'existe aucune loi géométrique générale définissant le relief de notre planète.

Le recours à l'évidence de fait est cependant ici d'autant plus légitime que l'illustre géologue viennois lui-même, par la fiction d'un observateur céleste qu'il rapproche peu à peu du globe, demande d'abord à la simple vue du lecteur, c'est-à-dire à notre méthode, l'enseignement des grands traits de premier ordre. Pourquoi, dès lors, réduit-il comme il le fait, ces traits à la

Digitized by Google

forme effilée des continents (ou de certaines portions du relief) du Nord au Sud? Dans les termes et avec la mesure de la critique scientifique, on a certainement le droit de dire que l'observation est incomplète. Au même titre, en effet, dans l'ordre de grandeur adopté, il eût fallu, par exemple, citer la situation diamétralement opposée des deux S Asiatique-Australien et Américain, le Détroit de la Sonde étant à 180° de l'Isthme de Panama, et l'axe Europo-Africain à 90° sur le plan méridien fondamental que ces points déterminent (1). Tout se passe comme si l'observateur fictif de l'érudit chercheur s'était trop rapproché, et en voulant trop bien voir avait dépassé la limite de la vision distincte.

Passons maintenant à l'ordre historique. La loi chronologique quinquaséculaire est un fait aussi évident, quand on regarde l'histoire générale, que la loi quadrangulaire du relief, quand on considère un globe terrestre. Elle n'est, en effet, que l'expression de la succession d'épo-

---

(1) Qu'il me soit permis, après Quetelet, de rappeler ici le souvenir de Houzeau. Au commencement de 1878, à l'ancien Observatoire, dans une conversation à laquelle prenait part mon ancien professeur, le capitaine d'État-major (aujourd'hui lieutenant général) Peny, je me rappelle, au sujet des lois de Brück, avoir attiré l'attention de notre savant et regretté confrère, en invoquant son érudition si étendue et si mûrie, sur le fait géométrique remarquable que je viens de signaler, et d'avoir constaté avec surprise que ce fait, comme à tant d'autres, lui avait échappé. Son premier mouvement fut une mise en doute. « Cela n'est pas possible », avait répondu Houzeau. Il vérifia cependant et reconnut immédiatement que l'isthme de Panama est exactement à 180° du détroit de la Sonde. Cette constatation l'avait vivement frappé.

Digitized by Google

ques consacrées depuis toujours par l'histoire, telles, pour ne citer que quelques traits de force, le Siècle de Périclès, l'Age d'or de l'Empire romain, le Siècle de Louis XIV, etc.

Le phénomène historique est soumis à une ondulation quinquaséculaire.

Cette loi, on le sait, a été paraphrasée par Quetelet dans sa *Physique sociale*. Houzeau qui, pour employer sa propre expression, accordait « beaucoup de grandeur » aux conceptions de Brück, objectait simplement, après mon travail de 1880, non pas, remarquons-le, un défaut d'exactitude de la loi (elle résulte d'un simple coup d'œil sur l'histoire générale), mais le nombre restreint des données sur lesquelles jusqu'ici elle s'appuie, c'est-à-dire des peuples chefs (huit ou neuf) qui se sont succédé, connus par l'histoire positive.

On pensera de cette objection, si c'en est une, ce que l'on voudra. Ce qui nous importe ici, c'est que le fait scientifique pris en lui-même, tel que le constitue la matière actuelle du sujet, n'était pas mis en doute par Houzeau.

Il m'appartient d'ajouter que la loi historique, aussi bien que la loi quadrangulaire, soumise à l'épreuve de l'enseignement, montre sa validité par cette expérience décisive même : en quelques traits, elle met les élèves au courant de l'histoire générale et leur fait retrouver toute la chronologie.

Je n'hésite pas à affirmer que cette loi, comme je l'ai déjà dit et imprimé il y a quinze ans, devrait être placée en tête du cours d'histoire générale dans l'enseignement officiel.

Digitized by Google

Après cette introduction, nécessaire à l'ordre du sujet, je me hâte d'arriver à l'objet particulier et tout à fait nouveau de ma communication.

L'ensemble des travaux que j'ai publiés sur la loi de l'histoire a pour élément caractéristique la concordance de cette loi et de la chronologie de l'un des documents historiques les plus importants par l'étendue et la continuité, savoir le texte hébreu de la Bible (1).

J'ai établi non seulement le caractère entièrement systématique de la chronologie du texte hébreu, mais le fait essentiel que ses éléments constituants sont ceux-là mêmes de la loi de l'histoire; que notamment le *temps* bien connu du Livre de Daniel n'est autre chose que la période historique fixée, avec une étonnante précision, par Brück, à 516 ans. C'est l'évaluation de 360 ans, arbitrairement attribuée à ce temps, qui, jusqu'ici, a rendu illusoire, malgré tant d'essais d'interprétation, la compréhension du système des nombres de la Bible.

Mais on sait fort bien que la chronologie biblique passe pour être en discordance avec celles d'autres documents historiques relatifs à l'antiquité, tout particulièrement avec les données de la chronologie égyptienne.

Cette circonstance, sans rien enlever comme exactitude de *fait* à l'accord systématique entre la chronologie hébraïque, prise telle quelle comme document, et la loi

---

(1) Il conviendrait de signaler, dès à présent, une sorte de préjugé relatif à la chronologie biblique et qui consiste à la considérer comme indéterminée et indéterminable. En réalité, la chronologie du texte hébreu est littérale et unique. Je reviendrai sur ce point à la fin de cette lecture.

Digitized by Google

de l'histoire, constituait cependant une évidente difficulté. Aussi, après la publication de mes deux principaux ouvrages sur ce sujet, savoir : la *Concordance* (1893) et la *Mathématique de l'Histoire* (1900), le devoir s'imposait-il d'explorer ce nouveau champ, c'est-à-dire d'établir, en partant des documents de première main (comme je l'avais fait pour la Bible), les données chronologiques historiques étrangères à la Bible. Ce travail considérable, qui comprenait la compulsion et l'étude des documents égyptiens, chaldéens, hindous et chinois, et aussi celle de la chronologie des Septante et du Pentateuque samaritain, est actuellement entièrement terminé.

Il est impossible, dans une simple lecture, de développer un pareil sujet tout entier. Mais, comme la chronologie égyptienne, définie par les Livres de Manéthon, est à la fois celle qui conduit le plus loin dans le passé et celle aussi qui, en présence des travaux actuels de l'Égyptologie, attire surtout l'attention, je me suis proposé d'exposer le résultat de mes recherches à son égard, c'est-à-dire au sujet des nombres de Manéthon.

Il va sans dire que, même ainsi circonscrite et restreinte, je serai obligé de condenser encore la matière autour de quelques points principaux; mais ils suffiront pour faire apprécier l'importance de l'investigation, par la nature d'un résultat auquel j'étais personnellement fort éloigné de m'attendre en la commençant, et que je vais définir tout de suite. C'est que la chronologie de Manéthon est un système artificiel fabriqué sur la base du texte hébreu de la Bible (au moyen de la période sothiaque), de telle sorte que les égyptologues, en s'appuyant sur elle, prennent pour un document histo-

Digitized by Google

rique ce qui n'est qu'un système arithmétique, d'ailleurs très habilement construit.

Et ce qui vient après cela multiplier la portée de ce fait ou de cette découverte, c'est que ce même rapport de fabrication systématique existe aussi pour les chronologies de la Chaldée, de l'Inde, de la Chine, et enfin pour la version même des Septante et pour le Pentateuque des Samaritains.

Tous ces documents sont donc partiellement arbitraires et artificiels.

II.

Manéthon vivait au temps des deux premiers Ptolémées, savoir Ptolémée Soter (— 311 à — 285) et Ptolémée Philadelphe (— 285 à — 247). C'est à la demande de ce dernier qu'il écrivit, en grec, son histoire d'Égypte. C'était un prêtre de Sébennyte, ville de la Basse-Égypte, dans le Delta.

Cette époque, celle des Ptolémées en Égypte, des Anthiochus en Syrie, après le partage de l'empire d'Alexandre, est une des plus remarquables de l'histoire au point de vue du développement et de la diffusion des idées. Elle marque, sous l'influence de l'esprit hellénique, l'apparition de l'établissement des annales des peuples antérieurs. Bérose pour la Chaldée, Manéthon pour l'Égypte, les auteurs de la traduction des Écritures, dite des « Septante », pour la Palestine, tentent alors de reconstituer pour le monde grec des histoires générales à partir des origines.

Les ouvrages originaux de Bérose et de Manéthon sont

Digitized by Google

perdus. Des extraits s'en trouvent dans les chronographies de Jules l'Africain (+ 223, circa) et d'Eusèbe (+ 270 à + 339, circa). L'ouvrage du premier de ces deux écrivains est également perdu, mais des extraits de Bérose et de Manéthon qu'il renfermait nous ont été transmis par la Chronographie de George le Syncelle (+ 792, circa), qui rapporte aussi les transcriptions fournies par la chronique d'Eusèbe. On trouve d'ailleurs tout ce qui reste de cette chronique elle-même dans le *Thesaurus temporum* de Scaliger (Amsterdam, 1658). — Le Syncelle fait connaître en outre, comme document relatif à l'histoire d'Égypte, une liste chronologique antérieure à celle de Manéthon et portant le nom de *Vieille Chronique*, et une liste de rois, rassemblée, toujours au temps des Ptolémées, par le géographe Ératosthène (— 275), contemporain de Manéthon.

On trouve enfin dans Josèphe (Réponse à Appion, Liv. I, Ch. V) quelques extraits de Manéthon, commençant à la domination des Hycsos (XVe-XVIIe dynasties de Manéthon).

Tels sont les documents de première main. Avant de les discuter, pris en eux-mêmes, signalons le désaccord des égyptologues quant à leur interprétation, désaccord qui se traduit par des divergences entre eux de plusieurs milliers d'années. Cette situation se définira le mieux par la citation de quelques appréciations autorisées : « Nous ne saurions », dit M. G. Bénédite, conservateur des Antiquités égyptiennes du Louvre, en parlant de la « Chronologie de l'Égypte... », de « l'époque indéterminée » où l'on place la fondation de la monarchie...», «donner » une date pour des temps aussi lointains. L'écart entre » le comput le plus long (Mariette, 5004 av. J.-C.) et le

Digitized by Google

» plus court (Wilkinson, 2320), montre le degré de l'in-
» certitude qui règne en cette matière. » « Ce qui manque
» surtout », dit de son côté notre savant compatriote M. J. Capart, « c'est un cadre chronologique ferme :
» toutes les dates antérieures à 700 avant Jésus-Christ
» sont plus ou moins incertaines, et les opinions contra-
» dictoires, exprimées par les savants, sont de nature à
» troubler le public. L'école égyptologique allemande
» actuelle tend à réduire fortement la chronologie tradi-
» tionnelle. Nous suivrons plutôt les dates admises par
» Maspero dans son Guide au Musée du Caire;... » (ce Guide commence la 1re dynastie en — 5000). « En pré-
» sence de cette incertitude chronologique, on a divisé
» l'histoire d'Égypte en un certain nombre d'époques
» (empires ou périodes) qui, elles-mêmes, sont subdivi-
» sées en dynasties. Un prêtre égyptien, du nom de
» *Manéthon*, avait écrit au IIIe siècle avant Jésus-Christ,
» sur l'ordre de *Ptolémée II Philadelphe*, une histoire
» d'Égypte, dans laquelle les rois étaient divisés, *suivant*
» *un principe que l'on n'a pu encore reconnaître* (1), en
» un certain nombre de dynasties. On a généralement
» accepté cette classification. »

La raison de l'incertitude et des divergences provient non seulement du désaccord qui existe entre les listes royales différentes qui nous sont parvenues, savoir, sans parler des désaccords partiels entre l'Africain, Eusèbe, Josèphe, celui qui existe entre les extraits de Manéthon et la liste des rois d'Ératosthène, mais également du fait que Manéthon, tout le premier, déclare que du premier roi

(1) Nous soulignons.

Digitized by Google

au temps d'Alexandre (15e année d'Alexandre), il s'est écoulé 3555 ans, alors que l'addition de ses dynasties conduit à un total de près de 6000 ans, ce qui prouve qu'en suivant Manéthon lui-même, il faut considérer certaines dynasties comme contemporaines.

D'autre part, les monuments actuellement découverts en Égypte ne fournissent pour les années de règne que des nombres partout presque toujours en désaccord fâcheux ou désespérant avec ceux de Manéthon. On ne peut mieux faire, pour s'en rendre compte, que de consulter les tableaux si complets dressés à cet égard par M. Bénédite. En parcourant la liste des documents monumentaux (Chapelle de Karnak, Tables d'Abydos, etc.), une remarque importante est à faire d'ailleurs : c'est que tous appartiennent à la même époque de l'histoire d'Égypte, vers le temps des XVIIIe et XIXe dynasties. Cette époque se présente donc comme celle où l'on a inscrit des annales, des souvenirs historiques, sur les monuments du second empire égyptien, et la valeur de ces documents est celle de la science historique à cette même époque.

La concordance qui existe, non pas, nous l'avons dit, entre les années de règnes retrouvées sur ces monuments, mais, d'une manière admissible, entre l'ordre de succession des règnes et ce qu'en donne Manéthon (il n'y a pas trace sur les monuments de la division en dynasties), s'explique naturellement ; il n'est pas, en effet, question ici de témoins indépendants, et le travail de Manéthon n'était précisément qu'une copie des documents antérieurs.

En présence des difficultés, si l'on veut du chaos des interprétations que nous venons de signaler, une méthode de critique reste, propre aux procédés scientifiques, et par

Digitized by Google

laquelle, peut-être, on aurait dû commencer, savoir : examiner si le document manéthonien, pris en lui-même et tel quel, ne présente pas un caractère systématique. Tel est l'objet que nous avons poursuivi et qui appartient plus particulièrement à notre compétence.

Disons d'abord qu'il est impossible de comprendre Manéthon, sans connaître la Vieille Chronique, ce document dont ne s'occupe plus guère l'égyptologie actuelle, mais qui avait très sérieusement attiré l'attention de Champollion; cette Vieille Chronique a, sans aucun doute, servi de base à Manéthon : c'est là, par exemple, qu'il a d'emblée trouvé la répartition des règnes en trente dynasties.

Or, ce qui frappe immédiatement dans ce premier document, c'est son caractère systématique.

Signalons un fait de premier ordre.

La somme totale des durées de règnes de la Vieille Chronique est égale à 36525 ans, *c'est-à-dire* 100 *fois le nombre de jours de l'année* (365,25) *ou* 25 *périodes sothiaques de* 1461 *ans*. La période sothiaque, célèbre chez les Égyptiens, est, on le sait, le nombre d'années nécessaires pour que les deux années de 365*j* et 365*j* $^1/_4$, en rétrogradant l'une sur l'autre, reviennent en coïncidence. C'est aussi la mesure, en coudées de 25 pouces, du périmètre de base de la Grande Pyramide, objet sur lequel nous allons revenir amplement dans ce qui suit. C'est même ici qu'il faut rechercher la véritable origine de cette période, qui n'est pas réellement astronomique : notre opinion est basée sur un travail particulier de recherches astronomiques auquel nous nous sommes livré à ce sujet.

Cette première vue sur le caractère systématique du

Digitized by Google

document se confirme singulièrement quand on en serre de plus près l'analyse.

Par exemple, car on ne peut tout citer, la Vieille Chronique comprend trois parties, savoir : 1° des temps dits fabuleux; 2° la mention d'un groupe de quinze familles (non pas de *dynasties*), chronologiquement fixé, dans le texte même, par « *443 ans à compter dans un cycle sothiaque* » ; 3° la suite des dynasties de 16 à 30. Or, il suit des nombres, que les quinze familles qui servent en quelque sorte de borne de séparation entre les parties 1° et 3°, occupent un espace de 300 ans, dont le centre est à distance de notre ère de — 2191 ans, c'est-à-dire exactement 1 $^1/_2$ période sothiaque ou base de Pyramide.

Nous remarquerons ici, comme pour ce qui va suivre, que ce choix de l'ère n'a rien d'inexplicable, puisqu'il a suffi aux Égyptiens (1) de connaître les mesures de la Pyramide pour se trouver en connexion intime avec la chronologie de la Bible.

Procédant toujours par les grands traits de premier ordre, passons maintenant à Manéthon. C'est sous l'influence du document précédent, tout fondé sur la période sothiaque, qu'il a construit sa chronologie; et nous allons reconnaître qu'il l'a construite au moyen de cette même période sothiaque.

Pour Manéthon, c'est la liste de l'Africain qui sert d'argument de premier ordre, non seulement parce que c'est le document le plus ancien, mais parce que seul, il est complet.

Un premier point à signaler pour apprécier la nature

(1) D'après ce qui est établi dans nos ouvrages mentionnés.

Digitized by Google

et la portée de son ouvrage, c'est que Manéthon, à l'exemple de la Vieille Chronique, fait précéder ses dynasties d'une période de temps fabuleux. Au contraire de ce que l'on pourrait croire, d'après le silence que garde à cet égard l'égyptologie actuelle, son histoire ne se distingue nullement, par une sobriété particulière et un caractère plus positif, des autres écrits historiques de son époque.

Après cette partie fabuleuse, les dynasties constituent l'histoire proprement dite.

Ici, de nouveau, se présentent deux grands traits systématiques.

Le premier consiste dans le partage des trente dynasties en deux groupes : l'un de vingt, où les noms des rois individuels sont donnés avec leurs années de règne ; nous désignerons ces dynasties par le nom de *dynasties pleines;* l'autre, de dix dynasties, dans lequel aucun nom n'est indiqué et où l'on ne trouve que le nombre des rois et le total des règnes; nous les désignerons par le nom de *dynasties vides*.

Le second fait, bien plus impressif encore et qui écarte toute idée de hasard, est le suivant :

En prenant pour base, comme la Vieille Chronique, que suit encore en cela évidemment Manéthon, l'ère de Cambyse ou la conquête perse, qui termine, en fait, l'histoire des Égyptiens proprement dits, on a l'arrangement que voici :

La somme des règnes des seize dynasties pleines, que comprend cette histoire, est rigoureusement égale à deux périodes sothiaques de 1461 ans.

Ce résultat *exact* est capital; à lui seul, il suffirait pour établir notre thèse. Les durées des règnes sont choisies

Digitized by Google

de manière que les dynasties pleines occupent un espace de deux périodes de 1461 ans.

Mais il y a plus : ces deux périodes sont bien marquées dans le livre de Manéthon : la première correspond au groupe si bien isolé des six premières dynasties; la seconde, aux dix dynasties restantes.

Arrivons, après cela, à ce nombre de 3555 ans, donné par Manéthon comme se rapportant au temps total des dynasties, et qui a fait, jusqu'ici sans aucune solution, l'objet de tant d'infructueuses recherches.

La durée totale des dynasties est 5716 ans. Le nombre connexe indiqué, 3555 ans. La différence est 2161, ce qui correspond à l'année centrale de la construction de la Pyramide, d'après le calcul astronomique d'Herschel par le passage de α Draconis. Cette même année — 2161 est aussi exactement celle de la descente d'Abraham en Égypte, d'après la chronologie de la Bible.

Manéthon, d'accord avec la Vieille Chronique, aurait donc eu ici en vue, en introduisant son nombre 3555, la fondation de la Grande Pyramide comme origine positive de son histoire d'Égypte.

Nous vérifierons tout à l'heure, par d'autres traits irrécusables, qu'en effet la préoccupation des mesures de ce monument, non seulement a exercé une influence, mais a été le facteur déterminant dans toutes les constructions arithmétiques de Manéthon.

Jetons maintenant un coup d'œil sur la partie dite fabuleuse de son ouvrage. Cette partie embrasse une durée totale de 24925 ans. En ajoutant à cette durée les 3555 ans donnés par Manéthon pour la mesure des temps historiques, on trouve une somme 28480, soit égale à 19 $^1/_2$ périodes sothiaques. Ces 19 $^1/_2$ se

Digitized by Google

composent évidemment de l'espace de 1 $^1/_2$ période (2191) de la Vieille Chronique, et de 18 périodes, lesquelles valent deux fois 36 années de 365,125 jours ($365{,}125 = \frac{365 + 365\frac{1}{4}}{2}$ = moyenne entre les deux années égyptiennes). On a en effet rigoureusement

$$28480 - 2191 = 26289$$

et

$$365{,}125 \times 72 = 26289.$$

En poursuivant l'examen des nombres de la partie fabuleuse, on voit se confirmer ensuite de plus en plus l'introduction, dans la chronologie de Manéthon, des mesures de la Pyramide.

Un fait frappant par son caractère immédiat est donné par le dernier des nombres de cette partie, c'est-à-dire par celui qui, précédant immédiatement les temps historiques, doit se rapporter au Déluge, indiqué suffisamment comme catastrophe par le nom de *Mânes* qui caractérise ce nombre. Ce nombre 5813 n'est autre chose que le rayon d'un cercle dont la circonférence mesure cent fois l'*année tropique*. On a effectivement avec une entière exactitude

$$2\pi \times 5813 = 100 \times 365{,}242.$$

Et c'est aussi — rien ne saurait être plus frappant pour indiquer à la fois la connexion du système avec la Pyramide et avec l'époque du Déluge — la hauteur en pouces de la grande Pyramide. Il convient, en effet, de remarquer que le système chronologique propre à ce monument, a pour ère, comme nous l'avons établi, le Déluge de la Bible.

Donner ici la hauteur de la Pyramide, c'est donc planter

Digitized by Google

un jalon et comme un signal pour marquer, dans la suite des temps, la place du Déluge.

Les autres nombres de la partie fabuleuse font connaître la période historique quinquaséculaire ou le temps de 516 ans de Daniel, et cela n'a rien d'inexplicable puisque, d'après les admirables mesures géodésiques du travail magistral de M. Fl. Petrie (sous les auspices de la Société royale de Londres), le périmètre de la base de la Pyramide dans la section du *pavement*, où M. Petrie prend sa cote zéro, est égal à 70 de ces périodes quinquaséculaires.

Nous avons après cela à mettre en évidence un autre fait, capital pour l'Égyptologie; c'est que, sur les trente dynasties, les vingt dynasties pleines constituent seules la filiation historique dans le système de Manéthon; les dix dynasties vides, ou bien sont ajoutées pour parfaire les totaux systématiques que nous avons constatés, ou bien représentent des familles ou dynasties collatérales contemporaines.

A travers cette filiation, on a pour vérification des dates historiques, déjà autrement connues, ou des références de Manéthon lui-même à certains événements.

Le résultat toujours également net et frappant qui se déduit de cette analyse, c'est encore une fois que la chronologie de Manéthon est la reproduction du texte hébreu de la Bible.

Ainsi, en partant, pour remonter dans le passé, de la fin des dynasties, c'est-à-dire de la date connue de la conquête d'Alexandre en — 332, on vérifie successivement, par l'addition des nombres de Manéthon : la conquête perse de Cambyse, — 525; les deux époques qu'il renseigne pour le règne d'Uaphris après la prise de

Digitized by Google

Jérusalem, et pour la capture de Joachaz, roi de Juda, par Nechao; plus haut, l'année exacte qu'il donne — 776 pour l'ère des Olympiades; plus haut encore, la contemporanéité de Schesbenq ou du Sizak de la Bible et de Jeroboam et Roboam, le fils de Salomon; viennent ensuite, toujours en remontant, les deux grandes dynasties XIX et XVIII du second empire égyptien, et à l'origine de celui-ci, avec son premier nom Amos ou Moses (Moïse, comme l'avait déjà soupçonné le Syncelle), la date — 1516 de l'Exode de la Bible. Ce nom est mis en évidence par un signe particulier dans la liste de Manéthon : il ne porte pas de durée de règne correspondante. Or, il partage, dans toute cette liste, ce caractère singulier avec un seul autre nom, celui d'Othoes, le premier de la VIe dynastie, lequel désigne par sa situation chronologique le Joseph de la Bible. La première année du Livre II de Manéthon est celle où Joseph, âgé de dix-sept ans, est vendu par ses frères et arrive en Égypte. Dans le titre hiéroglyphique de cet Othoes ou Joseph, figure une pyramide, et il signifie « constructeur de monuments, et d'une pyramide », attribution aisément explicable puisque Joseph, par Jacob et Isaac, était l'arrière petit-fils d'Abraham, lequel est évidemment, d'après la chronologie, le Pasteur de Palestine ou l'Hycsos Philition d'Hérodote; comme le dit cet historien, ce Philition se trouvait en Égypte lors de la construction de la Grande Pyramide et son souvenir était resté intimement lié à celui de cette construction.

Un dernier trait reste enfin, qui couronne et scelle la certitude de tout l'ensemble. C'est qu'en remontant encore plus haut, à la IVe dynastie, on trouve que la chronologie de Manéthon vérifie exactement l'époque

Digitized by Google

attribuée à la construction de la Pyramide, tant par les mesures de sa propre échelle chronologique, que par le calcul d'Herschel sur le passage de la polaire α Draconis, l'identification d'Abraham — dont la descente en Égypte est, d'après la Bible — 2161 — avec le pasteur Philition d'Hérodote. Il est bien intéressant aussi de trouver dans le texte de Manéthon la confirmation de l'impiété de Chéops, mentionnée par Hérodote. Chéops fit fermer les temples égyptiens et écrivit, au dire de Manéthon, un livre sacré, en connexion probable avec la Pyramide d'après le texte de Manéthon. On observera en outre et d'ailleurs que Manéthon est ici en plein accord avec les limites classiques de l'histoire d'Égypte admises antérieurement aux extensions récentes de la chronologie, limites historiques que rappellent, en les traduisant d'une manière si mémorable, les « quarante siècles » de Bonaparte (1800 — 4000 = — 2200).

Manéthon, comme la Vieille Chronique, prend donc la construction de la Pyramide comme époque fondamentale d'origine de toute son histoire d'Égypte. On remarque en outre que la date — 2268 du commencement de la IVe dynastie, est la date de constitution d'une période historique quinquaséculaire de la Loi de Brück.

Pouvons-nous remonter plus haut? Il reste à considérer les trois premières dynasties de Manéthon. Elles s'étendent jusqu'à la séparation avec les temps fabuleux, c'est-à-dire, comme nous l'avons déjà reconnu, jusqu'au Déluge. On peut prévoir, d'après cela, que leurs données numériques sont systématiques; et c'est en effet ce qui se présente. Ces trois dynasties qu'on doit regarder comme contemporaines, forment un bloc de trois termes dont la moyenne *260*, ajoutée à la date — 2268 du commence-

Digitized by Google

ment de la IVe dynastie, conduit rigoureusement à la date — 2528 du Déluge biblique; car on a — 2268 — 260 = — 2528.

Il est donc certain que toute la chronologie de Manéthon a pour ère le Déluge du texte hébreu de la Bible, et qu'il a indiqué par les nombres systématiques de ses trois premières dynasties, les temps écoulés depuis le Déluge jusqu'à l'époque de constitution du premier empire égyptien.

Mais il nous reste, à l'appui de ce fait fondamental, une dernière preuve, irrécusable par son caractère de témoin indépendant. Nous venons d'attribuer le caractère de terme complémentaire aux trois premières dynasties dans le système de Manéthon. La preuve de fait qu'il en est ainsi, est apportée par la liste des Rois d'Ératosthène, c'est-à-dire par le troisième et dernier document fondamental, document dont la conciliation avec la liste de Manéthon était restée jusqu'ici une énigme insoluble.

Cette liste, dont on possède le commencement, avait été fournie à Ératosthène par les prêtres de Thèbes. Comme celle de Manéthon, elle commence par Ménès, et il est connu que sa chronologie donne des durées moindres que celle de Manéthon. Nous nous sommes donc demandé si la différence des deux documents — c'est-à-dire la différence des durées qu'ils attribuent à la suite des six premières dynasties de Manéthon, mesurée chez celui-ci, comme on l'a vu, par une période sothiaque — ne serait pas précisément cette somme des trois premières dynasties de Manéthon, c'est-à-dire le terme complémentaire artificiel que nous venons de découvrir, et dont la moyenne conduit au Déluge. Or, cela a rigoureusement lieu.

Digitized by Google

On a :

S_1 = Somme des règnes des six premières dynasties de Manéthon, c'est-à-dire de Ménès à Nitocris. } = 1449 ans

S_2 = Somme des règnes de la liste d'Ératosthène de Ménès à Nitocris. } = 670 ans

Différence $S_1 - S_2$ = 779 ans;

et d'autre part

S_3 = Somme des règnes des trois premières dynasties de Manéthon. } = 779 ans.

On a donc rigoureusement :

Terme complémentaire $S_3 = S_1 - S_2$, différence des deux documents.

Ce témoignage indépendant met évidemment le sceau à notre interprétation. Il démontre que les prêtres égyptiens tiraient leurs données d'un fonds commun formant un ensemble systématique; et, d'après les multiples vérifications que renferme tout le travail auquel nous venons de nous livrer, ce fonds commun n'est autre que le système des mesures de la Grande Pyramide, ou, ce qui est adéquat, la chronologie de la Bible des Hébreux (1).

(1) Il ne s'agit pas seulement de l'accord entre la chronologie biblique et l'échelle chronologique de la Pyramide. Le texte même de la Bible fait des allusions multiples à la Pyramide, notamment par la pierre de l'angle, la pierre du coin, etc., dont il est si souvent question dans les deux Testaments. Voir aussi Isaïe XIX, 19. En dehors de ses nombres explicites, la Bible tout entière est d'ailleurs un livre mathématique par la valeur numérique de ses mots et pourrait être écrite tout entière en nombres, ce qui fait comprendre que la critique des textes prendra elle-même, en en acquérant la certitude, la forme d'une science mathématique. Entre cent exemples également

Digitized by Google

Ces grands traits de premier ordre sont autant de *faits*

---

remarquables, et qui tous démontrent le caractère mathématique systématique de la *lettre* du texte biblique, citons-en un. On a dans Math. II, 15, 16, au sujet de l'Égypte (l'an + 2), le passage célèbre (Osée, XI, 1) : « Εξ Αιγυπτου εκαλεσα τον υιον μου » = 3051; + 2 — 3051 = — 3049; « Ιησους » (Luc II, 21) = 888; et — 3049 + 888 = — *2161*, c'est-à-dire la date — 2161 du voyage d'Abraham en Égypte, date centrale de construction de la Grande Pyramide, ce qui met ainsi, dès son commencement, le Nouveau Testament en rapport avec la Pyramide. On a ensuite, ce qui n'est pas moins significatif en rapport avec la Pyramide :

Isaïe XIX, 19.

ביום ההוא יהיה מזבח ליהוה בתוך ארץ
מצרים ומצבה אצל גבולה ליהוה

$= 1461 + \frac{888}{4}$, 1461 étant la période sothiaque ou la base de la Pyramide; et

Isaïe XIX, 20.

והיה לאות ולעד ליהוה צבאות בארץ
מצרים כי יצעקו אל יהוה מפני לחצים
וישלח להם מושיע ורב והצילם (1)

= 3766, ce qui donne au delà de l'an 2 (en correspondance systématique avec ce qui précède),

$$3766 - 2 = 3764 = 1882 + 1882,$$

résultat dont tous les lecteurs de la *Mathématique de l'Histoire* comprendront d'emblée la signification et la portée en le rapprochant des deux parties correspondantes dont se compose le verset 20 d'Isaïe.

(1) Erratum. — Les *mem* finals doivent être des *mem* fermés.

Digitized by Google

avec lesquels, comme tels, on est tenu de compter. Ils sont suffisants pour notre thèse.

Bien d'autres faits, non moins remarquables, mais qui ne peuvent trouver place dans ce cadre forcément restreint, auraient pu être cités. Contraint d'abréger, il nous faut cependant, pour affermir encore la conclusion, citer seulement, par un trait rapide, ce qui concerne, à côté des Égyptiens, les chronologies des autres peuples de l'antiquité.

Bérose, pour les Chaldéens, procède d'une manière absolument analogue à celle de Manéthon. L'ère des Mèdes (Arbacès — 825) correspond chez lui à l'ère des Perses (Cambyse — 525) chez Manéthon. La somme des règnes de ses rois, de Bélus, le premier roi, à Sardanapale, le dernier, est égale à une période sothiaque de 1460 ans. Par le même procédé que Manéthon, il a reproduit, avant d'aborder son histoire positive, la date — 2528 du Déluge de Noé, qui est aussi celui de Xisuthros.

Chez les Chinois, le cycle de 60 ans, sur lequel est réglé toute leur chronologie, a pour origine immédiate les dix fois 60 ans de la vie de Noé, antérieurs dans la Bible au Déluge, et toute leur chronologie diluvienne, de Hoang-ti à Yao, est exactement repérée, jusque dans les moindres détails, sur les dates correspondantes de la Bible.

Chez les Hindous, enfin, les points de repère précis de leur système de périodes donné dans les lois de Manou, et rapportés à notre ère par la date — 3101, par eux fournie, montrent ce système exactement calé et repéré sur celui des Hébreux; et il n'est, dès lors, nullement étonnant — s'il est remarquable d'en voir la preuve apportée par des données mathématiques — que

Digitized by Google

l'on ait retrouvé chez eux, sous forme de légende, les idées fondamentales de la dispensation mosaïque et du christianisme.

Enfin, un point de la plus grande importance pour la critique biblique est que la chronologie du Pentateuque samaritain et celle de la version grecque alexandrine des Septante sont aussi des déformations du système hébreu, et, d'ailleurs, par des moyens respectifs bien d'accord avec les caractères et les origines de ces deux documents. Le Samaritain fabrique sa chronologie au moyen de la période de 1000 ans = 10 × 100, significative des 10 tribus ou du royaume d'Israël, et les Septante, sous l'influence évidente du milieu égyptien, comme Manéthon et Bérose au moyen de la période sothiaque de 1461 ans.

Ce dernier système auquel on accorde généralement une valeur égale à celle du texte hébreu, est donc en réalité un simple édifice arithmétique arbitraire, dépourvu comme tel de toute autorité.

III.

Le résultat fondamental de notre analyse c'est :

1° Que les chronologies antiques des Égyptiens, des Chaldéens, des Hindous et des Chinois, de la Bible des Septante et du Pentateuque samaritain, sont des systèmes artificiels (1) ; en particulier que l'égyptologie fon-

(1) Il ne faut pas confondre artificiel avec systématique, ou inversement. Ainsi, l'Astronomie (comme science) est systématique, mais elle n'est pas artificielle.

Digitized by Google

dée sur Manéthon, prend pour un document scientifique un document fabriqué, et se mesure donc à cela en tant qu'autorité chronologique;

2° Que tous ces systèmes fabriqués l'ont été sur la base d'un système unique;

3° Enfin, que l'expression normale du fonds commun dont ils procèdent, n'est autre que la chronologie littérale du texte hébreu de la Bible.

S'étonnera-t-on que cela n'ait pas été trouvé plus tôt? La raison en est peut-être trop simple : c'est que la chronologie de la Bible n'était pas connue.

Sur ce dernier point, en effet, il importe de dissiper un préjugé actuel très général. Ce préjugé, c'est qu'il n'existerait aucune chronologie définie de la Bible. Non seulement, on oppose pour cela au texte hébreu la traduction des Septante, ou le Pentateuque samaritain, documents dont nous venons de signaler le véritable caractère, mais, et c'est ce dont il est ici question, on conteste que le texte hébreu, c'est-à-dire la Bible proprement dite, celle dont les Juifs, aujourd'hui comme depuis l'origine, sont les dépositaires et les témoins, ait une chronologie déterminée.

Or, c'est là une erreur radicale. Il suffit, pour le prouver, de faire additionner par un observateur indépendant, les nombres pris tels quels de la Bible. Ces nombres se suivent d'une manière *unique* et continue, sans aucune équivoque, depuis la naissance d'Adam jusqu'à l'Édit de Cyrus (— 536). On m'objectera que des commentateurs et des chronologistes diffèrent. Mais il n'est pas difficile, en consultant les chronologistes et les commentateurs, de découvrir que la cause de leurs diver-

Digitized by Google

gences provient uniquement de l'arbitraire qu'ils introduisent dans leurs computations, ce qui les empêche nécessairement d'arriver au résultat. Ainsi, prenons toutes les dates données pour la naissance d'Adam; un seul, Riccioli, arrive au nombre littéral exact (— 4184), mais c'est grâce à des erreurs qui se compensent, tout l'ensemble de sa chronologie étant erroné. Un des plus célèbres chronologistes, Desvignoles, offre un exemple plus étrange encore de cette méthode antiscientifique. Après avoir mentionné l'existence de plus de deux cents systèmes différents, stigmatisé les chronologistes antérieurs, qui n'ont pas su, d'après lui, s'en tenir au texte littéral, seul procédé, déclare-t-il, admissible et probant, il entreprend à son tour de présenter enfin un système correct : or, arrivé aux 480 ans qui s'écoulent, d'après ce texte, de l'Exode à la Fondation du Temple (quatrième année du règne de Salomon), il estime, sans autre forme de procès, cette durée « beaucoup trop courte », et du coup se met ainsi au rang de ceux qu'il venait de condamner. Après cet exemple, on ne s'étonnera plus de l'affirmation si souvent formulée de la non-existence d'une chronologie fixe du texte hébreu, ni du fait qu'en dépit de tant d'imposantes autorités, elle puisse cependant exister. Or, c'est, en effet, ce qui a lieu, et nous croyons pouvoir affirmer que pour la première fois, et sans aucun mérite, nous l'avons formulée. D'ailleurs, nous avons fait vérifier ce résultat d'une manière indépendante par des hommes rompus aux méthodes mathématiques. Ce travail a été fait, pour ne citer d'ailleurs que quelques noms, par MM. le commandant d'état-major Galet et le capitaine du génie Hamelryck, que j'ai eu l'honneur de

Digitized by Google

compter au nombre des mes élèves à l'École Militaire, très au courant de mes travaux, dont ils ont bien voulu vérifier la plupart des résultats, et qui m'autorisent à citer à cet égard leur témoignage.

Il ne subsiste donc aucun doute sur la réalité de cette unique chronologie de la Bible (1).

Après cela, la manière naturelle et progressive, et par cela même probante, dont s'est présenté le résultat capital de l'ensemble systématique de toutes les chronologies historiques envisagées dans ce travail, est essentiel à signaler. Je ne m'étais d'abord occupé que de la chronologie égyptienne. Son caractère systématique, son arrangement par périodes sothiaques, découverts, cela semblait clôturer la recherche. Cette chronologie se reléguait dans la classe des systèmes arbitraires et artificiels, comme tels sans aucune valeur.

Poussant, cependant, plus avant mon analyse, je me suis ensuite rendu compte que ce système, s'il était artificiel, n'était pas arbitraire : il reposait sur le système hébraïque.

---

(1) Il n'est pas une seule des difficultés classiques de la chronologie biblique qui ne se résolve d'elle-même par cette chronologie littérale. Pour ne citer que la plus célèbre et la plus considérable de toutes, savoir les références mutuelles des années des rois d'Israël et de Juda, dans les Livres des Rois, on découvre immédiatement, en en formant le tableau, que toutes ces références forment un système mathématique intentionnel dont le sens a la plus grande portée. Elles ne constituent donc nullement des erreurs accidentelles. Cette difficulté particulière, la plus grave peut-être, et jusqu'ici la croix des commentateurs, est donc maintenant résolue avec une certitude scientifique.

Digitized by Google

Ceci donnait à la question un intérêt inattendu, une direction évidemment nouvelle et de haute portée : la chronologie de Manéthon, loin d'être en désaccord avec la chronologie biblique, devenait un argument en faveur de celle-ci.

Un pareil résultat était suffisant, quoi que dût révéler l'étude subsidiaire d'autres chronologies, telles celles des Chaldéens, des Hindous, etc.

Est-il besoin de dire la portée immense qu'a dès lors prise à mesure de l'étude de ces nouveaux systèmes, — où, je l'avoue, je n'attendais que de nouvelles difficultés, — la constatation, pour eux aussi, de ce même fait de concordance avec la chronologie hébraïque, qu'avait en premier lieu révélé le seul système des Égyptiens !

Nous terminerons par une réflexion sur la portée humanitaire de ce résultat scientifique. Nous vivons à une époque unique dans toute l'histoire générale : celle du reflux du foyer de la civilisation vers les antiques contrées d'où elle est sortie, et jusqu'aux confins de l'Extrême-Orient. Le globe habitable tout entier est aujourd'hui connu, l'humanité civilisée a pris possession de la terre. Or, les faits que nous venons de découvrir et d'exposer sont un exemple caractéristique du rôle que la science peut et doit jouer dans l'accomplissement du grand objet de l'union des peuples. En même temps qu'ils prouvent l'unité du genre humain, affirmée déjà par tant d'autres considérations, ces faits donnent, par des arguments purement externes, le moyen de prouver à tous les hommes qu'isolent les conditions physiques du temps et de l'espace, la communauté primitive de leurs idées sur les grands problèmes philosophiques et religieux qui les divisent, et c'est aux mathématiques qu'il

Digitized by Google

reviendra d'atteindre ce grand objet, non par des considérations toujours soumises à l'influence des tendances individuelles, mais par la preuve visible et sur le terrain neutre et indestructible du nombre. Que les lettrés de l'Égypte, de la Chine et de l'Inde retrouvent dans leurs propres histoires, et par l'élément absolu de la preuve arithmétique, le même fonds que les savants du foyer européen, il n'est pas douteux que cette constatation, que cette lumineuse découverte, ne fasse plus que les plus généreuses tentatives pour assurer l'unité morale par l'unité intellectuelle, puisqu'il ne devra plus être désormais question d'abandon, mais, bien au contraire, de synthèse dans une même unité d'ordre scientifique.

On ne peut éviter non plus de constater, en présence de tout cet ordre de preuves concrètes, et pour en revenir plus particulièrement à l'Égypte et à Manéthon, à quel point la supposition de l'inscription de données chronologiques dans le plus célèbre des monuments égyptiens, la Grande Pyramide, si bien établie déjà par P. Smyth et par les admirables mesures de M. Fl. Petrie, supposition appuyée par les passages d'Hérodote et confirmée par le texte de Manéthon lui-même, trouve démonstration *a posteriori* dans les faits que nous venons d'exposer.

Assurément, la conception de l'histoire de l'humanité que ces faits emportent avec eux, n'est pas adéquate à celle que les errements actuels et la tendance la plus générale des esprits sont disposés à faire admettre.

Dans l'ordre des vrais problèmes, il semble à beaucoup aujourd'hui que l'humanité, jusqu'il y a cinquante ans, ou moins, a vécu d'un vrai leurre, et que nous soyons sages

Digitized by Google

à refondre l'Univers. La vérité, car rien n'est étroit comme elle, pourrait bien être tout le contraire.

L'opposition qui existe entre la grandeur de l'objet humanitaire à atteindre et le caractère si concret des éléments mis en œuvre, ne devrait cependant point faire peine à l'esprit, puisque ce caractère concret est précisément le propre de la véritable science et des véritables démonstrations scientifiques.

Ce n'est pas la largeur, c'est l'étroitesse qui est le propre de la vérité. C'est par la certitude d'une étroite formule de quatre lettres que l'Astronomie, qu'on a surnommée à raison de cela la reine des sciences, a mis l'esprit de l'homme en possession de l'Univers (1).

De même ici, où il s'agit de l'humanité, de son origine et de sa destinée, c'est la voie étroite qui mènera à la vie; le moyen disparaîtra devant l'effet; et il sera permis à l'homme de science et de cœur de dire comme Horace, il y a deux mille ans, mais, croyons-nous, encore plus justement que lui :

Monumentum exegi ære perennius,
Regalique situ Pyramidum altius.

« J'ai élevé un monument plus durable que l'airain, et qui domine par sa portée celle même de la structure royale des Pyramides. »

---

(1) Cet Univers au centre duquel se trouvent placés la terre et l'homme, d'après les résultats établis de la science la plus positive.

Voir à ce sujet : *Man's Place in the Universe*, by A. Russel Wallace, F.-R.-S. Fortnightly Review, March, 1903, p. 395.

Digitized by Google

Sources principales, et principaux ouvrages consultés.

G. Syncelli. *Chronographia : ab Adamo usque ad Diocletianum;* Édit. Paris, 1652, in-fol. (texte grec et traduction latine).

J. Scaliger. *Thesaurus temporum Eusebii Pamphili Chronicorum canonum;* Amsterdam, 1658.

Fragmenta historicorum graecorum, colleigit, disposuit, etc. C. Müller. Paris, Firmin Didot. Tome II (1848), pp. 511-616.

Le Chou-King, un des livres sacrés des Chinois... ouvrage recueilli par Confucius, traduit et enrichi de notes par feu le P. Gaubil, missionnaire de la Chine; revu et corrigé sur le texte chinois,... par M. de Guignes. On y a joint un Discours préliminaire qui contient des recherches sur les temps antérieurs à ceux dont parle le *Chou-King,* et une Notice sur l'*Y-King,* autre livre sacré des Chinois; 1 vol. in-4°. Paris, 1770.

Y-King. Antiquissimus Sinarum liber quem ex latina interpretatione P. Regis édit. J. Mohl; Stuttgard et Tubingue, 1834.

Mémoires concernant l'histoire, les sciences, les arts, les mœurs, les usages, etc., des Chinois, par les Missionnaires de Pékin; 16 vol. in-4°. Paris, 1776-1816 (publiés par l'abbé le Batteux, de Brequigny, de Guignes et de Sacy).

Le précieux recueil de documents originaux accompagnés de commentaires : *Les livres sacrés de l'Orient,* traduits ou revus et corrigés par G. Pauthier; 1 vol. gr. in-8°. Paris, 1852;

et du même sinologue :

La Chine, description historique, géographique et littéraire d'après des documents chinois, par G. Pauthier. Paris, Didot, 1837.

Digitized by Google

Lois de Manou, traduction de Loiseleur Deslongchamps avec commentaires, dans les Livres sacrés de PAUTHIER, pp. 331-460.

Pour le Pentateuque samaritain :

Biblia polyglotta. Edidit Brianus Walton. Londini (Roycroft), 1657; 6 vol. in-fol. (Le premier volume contient le Pentateuque.)

Exercitationes ecclesiasticae in utrumque Samaritanorum pentateuchum, de illorum religione et moribus. J. MORINUS. Parisiis, 1631.

Pour la Bible des Septante :

Vetus Testamentum secundum LXX latine redditum et ex auctoritate Sixti V *editum*. Romae, 1588;

et directement sur le texte grec dans l'édition de Tischendorf :

Vetus Testamentum graece juxta LXX interpretes, par CONST. DE TISCHENDORF, 7e édit. Leipzig, 1887; 2 vol. in-8°.

Les Antiquités égyptiennes des Musées royaux du Cinquantenaire à Bruxelles. Guide descriptif, par J. CAPART, chargé de cours à l'Université de Liége, conservateur adjoint des antiquités égyptiennes des Musées royaux de Bruxelles. Bruxelles, 1905 (novembre).

Histoire ancienne des peuples de l'Orient, par G. MASPERO, membre de l'Institut, 4e édit., 1886.

A History of Egypt, by W. M. FLINDERS PETRIE, F. R. S.; 3 vol. London, 1903-1905.

The Monumental history of Egypt, by W. OSBURN, R. S. L.; 2 vol. London, 1854.

The Pyramids and Temples of Gizeh, by W. M. FLINDERS PETRIE; 1 vol. gr. in-8°. Published with the assistance of a vote of one hundred pounds from the Government-Grant committee of the Royal Society. London, 1883.

Digitized by Google

Égypte ancienne, par CHAMPOLLION-FIGEAC. Paris, Didot, 1839.

Chronologie de l'Égypte, par M.-G. BÉNÉDITE, conservateur adjoint des antiquités égyptiennes du Louvre, professeur suppléant au Collège de France. Paris, Hachette, 1900. Dans *Égypte,* Guide Joanne, t. I, p. 121. (Il y a quelques erreurs matérielles dans la transcription des nombres.)

M. le Secrétaire perpétuel proclame, dans les termes qui suivent, les résultats des concours annuels et des prix perpétuels.

SECTION DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

CONCOURS ANNUEL DE 1905.

La Classe avait reçu trois mémoires manuscrits et une brochure imprimée en réponse à la question :

On demande une contribution importante à la théorie des droites du troisième ordre.

La Classe, adoptant les conclusions du rapport de ses commissaires, a décerné sa *médaille d'or*, d'une valeur de *six cents francs*, à M. le Dr Umberto Perazzo, assistant à l'Université de Turin, auteur du mémoire portant pour devise : *Estote parati.*

Une *mention très honorable* a été accordée au mémoire portant pour devise : *Dans toute proportion, on peut intervertir l'ordre des moyens.*

Si l'auteur de ce second mémoire accepte cette distinction, il est invité à présenter à l'Académie une nouvelle rédaction de son travail sous une forme plus condensée, dégagée des parties étrangères à la géométrie réglée.

Digitized by Google

CONCOURS ANNUEL DE 1907 (1).

Un mémoire portant pour titre : *Étude sur la correspondance quadratique*, et pour devise : *Penser, c'est vivre*, a été soumis en réponse à la troisième question du programme.

La Classe, adoptant les conclusions des rapports de ses commissaires, a décerné sa *médaille d'or* d'une valeur de *huit cents francs*, à l'auteur du mémoire, M. Giovanni Bordiga, professeur à l'Université de Padoue.

PRIX PERPÉTUELS.

PRIX CHARLES LEMAIRE.

QUESTIONS RELATIVES AUX TRAVAUX PUBLICS.

(VIIIe période : 1er juillet 1903 au 30 juin 1907.)

La Classe, ratifiant les propositions du jury chargé de juger les travaux soumis à ce huitième concours, a décerné le prix de *quatorze cents francs* à MM. les ingénieurs L. Coiseau et J. Cousin pour *Les Ports et le canal maritime de Bruges*.

---

(1) Le jugement de ce concours a été retardé pour différentes causes.

Digitized by Google

Une *mention très honorable* est accordée 1° à M. Puech pour son système d'épuration des eaux d'égouts; 2° au procédé d'épuration des eaux résiduaires « Physico-Chimique Émile Vial » système exploité par la Société *L'Epuration*, à Bruxelles.

—

PRIX THÉOPHILE GLUGE.

FONDÉ EN FAVEUR DE LA PHYSIOLOGIE.

(Troisième période : 1905-1906.)

La Classe, adoptant les propositions du jury qui a jugé ce concours, a partagé le prix de *mille francs* entre M. le Dr Zunz et M. le Dr Falloise, pour leurs récents travaux.

—

PRIX JEAN-SERVAIS STAS.

Un exemplaire des œuvres de Jean-Servais Stas, est offert à M. Paul Erculisse, pharmacien à Ixelles, qui a subi *avec la plus grande distinction* la seconde épreuve du grade de docteur en sciences naturelles (sciences chimiques).

Digitized by Google

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Errera (*Léo*). Cours de physiologie moléculaire fait au doctorat en sciences botaniques en 1903. Leçons recueillies et rédigées par H. Schouteden. Bruxelles, 1907; extr. gr. in-8° (XII-153 p.). (OEuvre posthume.)

Lecointe (*G.*). Annuaire astronomique de l'Observatoire royal de Belgique, 1908. Bruxelles, 1907; pet. in-8°.

Stroobant (*P.*). Les progrès de la photographie astronomique. Bruxelles, 1907; extr. pet. in-8° (34 p. et fig.).

Cosyns (*G.*). Détermination, par l'analyse chimique, de l'âge relatif des ossements trouvés dans la « grotte de rosée », à Engihoul (près d'Engis). Bruxelles, 1907; extr. in-8° (6 p., fig.).

— Essai d'interprétation chimique de l'altération des schistes et calcaires. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (22 p., fig.).

Zunz (*Edg.*). Nouvelles recherches sur la digestion de la viande crue et de la viande cuite chez le chien. Bruxelles, 1907; in-8° (30 p.).

— Contribution à l'étude des protéoses. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (12 p.).

Ministère de la Guerre. Carte topographique de la Belgique à l'échelle du 40 000°, nouvelle édition en couleurs, 1re livraison, 1907; 18 feuilles in-plano.

Ministère des Sciences et des Arts. Le livre d'or de l'Exposition universelle et internationale de Liége, 1905. Histoire complète de l'Exposition de Liége, par Gustave Drèze, tomes I et II. Liége, 1907; 2 vol. in-4° de 703 et de 924 p. (plans).

Digitized by Google

GIESSEN. *Universität*. Ludoviciana, 1607-1907. Festzeitung zur dritten Jahrhundertfeier der Universität. (B. Sauer und H. Haupt.) 1907; in-4° (100 p.).

BRUNSWICK. *Physikalische Gesellschaft*. Die Fortschritte der Physik im Jahre 1906, 62. Jahrgang, I-III.

—

MEXICO. *Observatorio meteorologico magnetico central*. El servicio meteorologico de la Republica mexicana. (Manuel E. Pastrana.) 1906; in-8° (138 p., portraits, cartes et figures.)

—

Salter (*Mary*). A new system of geology. With archaeological proofs of the destruction of the world by water and fire. Londres, 1907; pet. in-8° (304 p., fig. et portrait).

Edridge-Green (*F.-W.*). Colour systems. Londres, 1905; extr. in-8° (8 p.).

WELLINGTON. *New Zealand Institute*. Transactions and proceedings, vol. XXXIX, 1906.

—

Galilée. Opere, volume III, parte 2ª e volume XIX. Florence, 1907; 2 vol. in-4°.

Favaro (*Antonio*). Per la edizione nazionale delle opere di Galileo Galilei sotto gli auspici de S. M. il Re d'Italia. Trent' anni di studi Galileiani. Florence, 1907; in-4° (29 p.).

MILAN. *Reale Osservatorio di Brera*. Publicazione nºXLIII: Nuove determinazioni della latitudine del Osservatorio. (G. Forni.) 1907; in-4°.

—

Goppelsroeder (*Friedrich*). Neue capillar- und capillaranalytische Untersuchungen mitgeteilt der Naturforschen-

Digitized by Google

den Gesellschaft zu Basel am 13. April 1907. Bâle, 1907; in-8° (81 p. et 52 tableaux).

Rosenthal (*Elmar*). Les tremblements de terre du Kamtchatka en 1904. In-8° (52 p.).

COPENHAGUE. *Zoological Museum of the University*. The danish Ingolf-Expedition, vol. IV, part 2 : Echinoidea, by Th. Mortensen. 1907; gr. in-4°.

La Bibliothèque de l'Académie a reçu en outre, pendant l'année 1907, les Revues ainsi que les publications des Institutions suivantes :

Anvers. *Société de médecine. — Société médico-chirurgicale. — Société de pharmacie.*

Bruxelles. *Académie royale de médecine. — Annales de médecine vétérinaire. — Annales des mines. — Annales des travaux publics. — Association belge de photographie. — Bulletin de statistique démographique et sanitaire. — Ciel et Terre. — Instituts Solvay. — Ministères des Affaires étrangères, de l'Agriculture, de l'Intérieur, du Travail. — Moniteur belge. — Moniteur industriel belge. — Presse médicale belge. — Revue de l'Université. — Revue : Science et Nature. — — Sociétés : d'agriculture, d'anthropologie, d'astronomie, royale de botanique, chimique, d'électriciens, entomologique, de géologie et d'hydrologie, royale zoologique et malacologique, royale de médecine publique, de microscopie, des sciences médicales et naturelles, scientifique.*

Gand. *Société de médecine.*

Huy. *Cercle des sciences et des beaux-arts. — Cercle des Naturalistes.*

Liége. *Écho vétérinaire. — Société géologique de Belgique. — Société médico-chirurgicale.*

Digitized by Google

Berlin. *Kön. Akademie der Wissenschaften. — Deutsche chemische Gesellschaft. — Geologische Gesellschaft. — Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte.*

Bonn. *Naturhistorischer Verein der preussischen Rheinlande und Westphalens.*

Brême. *Naturwissenschaftlicher Verein.*

Brunswick. *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. — Physikalische Gesellschaft. — Meteorologisches Institut.*

Budapest. *Institut royal de géologie. — Académie des sciences.*

Charlottenbourg. *Physikalische-technische Reichsanstalt.*

Cracovie. *Académie des sciences.*

Francfort-sur-Main. *Senckenberg. naturforsch. Gesellschaft.*

Francfort-sur-Oder. *Naturwissenschaftlicher Verein.*

Göttingen. *Kön. Gesellschaft der Wissenschaften.*

Halle. *Naturwiss. Verein für Sachsen und Thüringen.*

Heidelberg. *Naturhistorischer Verein.*

Iéna. *Medizinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft.*

Leipzig. *Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. — Kön. Gesellschaft der Wissenschaften. — Zoologischer Anzeiger.*

Munich. *Kön. Akademie der Wissenschaften.*

O-Gyalla. *Institut météorologique.*

Prague. *Académie tchèque des sciences. — Kön. Gesellschaft der Wissenschaften. — Société mathématique.*

Strasbourg. *Société des sciences, agriculture et arts.*

Vienne. *Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. — Anthropologische Gesellschaft. — Kais. geologische Reichsanstalt. — Monatshefte für Mathematik und Physik. — Kais. naturhistorisches Hofmuseum.*

Wurzbourg. *Physikal.-medizinische Gesellschaft.*

Universités de Fribourg-en-Brisgau, Giessen, Heidelberg, Kiel, Marbourg, Strasbourg, Tubingue et Vienne.

Copenhague. *Institut météorologique. — Société royale des sciences.*

Digitized by Google

Albany. *University of the State of New York.*
Baltimore. *Johns Hopkins University.*
Berkeley. *University.*
Boston. *Academy of arts and sciences.* — *Natural History Society.* — *Astronomical Journal.*
Brooklyn. *Institute of arts and sciences.*
Buenos-Ayres. *Sociedad cientifica Argentina.*
Cambridge. *Museum of compar. zoology.* — *Observatory.*
Chicago. *Field Columbian Museum.* — *Yerkes Observatory.*
Cincinnati. *Lloyd library.*
Columbia. *University of Missouri.*
Cordova. *Academia de ciencias.*
Granville. *Denison University.*
Halifax. *Nova-Scotian Institute.*
Ithaca. *Journal of physical chemistry.*
Laurence. *The Kansas University.*
Lima. *Cuerpo de ingenieros de minas.*
Lincoln. *University of Nebraska.*
Madison. *Wisconsin Academy.*
Mexico. *Observatorio.* — *Sociedad de historia natural.*
Montevideo. *Universidad.*
Mont-Hamilton. *Lick Observatory.*
Montréal. *Natural history Society.*
New-Haven. *Journal of sciences.*
New-York. *Academy of sciences.* — *Mathematical Society.* — *Museum of natural history.*
Para. *Museu.*
Philadelphie. *Academy of natural sciences.* — *Franklin Institute.* — *The american Naturalist.* — *Philosophical Society.* — *Historical Society.*
Rochester. *Academy of sciences.* — *Geological Society.*
Saint-Louis. *Academy of sciences.*
Salem. *Essex Institute.*
San-Francisco. *California Academy of sciences.*

Digitized by Google

Santiago de Chili. *Société scientifique.*
Toronto. *Canadian Institute.*
Urbana. *Illinois State laboratory.*
Washington. *Department of Agriculture. — U. S. national Museum. — Smithsonian Institution. — U. S. Geological Survey.*

Amiens. *Société industrielle.*
Bordeaux. *Société des sciences physiques et naturelles.*
Caen. *Société linnéenne.*
Dax. *Société de Borda.*
Le Havre. *Société d'études diverses.*
Lille. *Société géologique du Nord.*
Lyon. *Université.*
Marseille. *Société scientifique industrielle.*
Montpellier. *Académie des sciences et des lettres.*
Nancy. *Société des sciences.*
Nantes. *Société des sciences naturelles.*
Paris. *Académie de médecine. — Bulletin scientifique* (Giard). *— École normale supérieure. — École polytechnique. — Journal de l'agriculture. — Le Cosmos. — La Nature. — Le Progrès médical. — Ministère de l'Instruction publique. — Moniteur scientifique. — Muséum d'histoire naturelle. — Revue générale des sciences. — Revue scientifique. — Sociétés : d'agriculture, d'anthropologie, astronomique, de biologie, chimique, géologique, mathématique, météorologique, philomatique, zoologique.*
Toulouse. *Société d'histoire naturelle. Université.*

Adelaïde. *Royal Society of South Australia.*
Birmingham. *Philosophical Society.*
Calcutta. *Asiatic Society of Bengal. — Meteorological Department. — Geological Survey.*
Cambridge. *Philosophical Society.*
Dublin. *Royal Irish Academy. — Dublin Society.*

Digitized by Google

Édimbourg. *Botanical Society.* — *Geological Society.* — *Physical Society.* — *Royal Society.* — *Laboratory of the R. College of physicians.*

Glascow. *Geological Society.*

Le Cap. *Philosophical Society.*

Londres. *Anthropological Institute.* — *Royal Astronomical Society.* — *Chemical Society.* — *Geological Society.* — *Institution of mechanical Engineers.* — *Royal Institution of Great Britain.* — *Linnean Society.* — *Mathematical Society.* — *Meteorological Society.* — *Royal Society.* — *Royal Microscopical Society.* — *Nature.* — *Zoological Society.*

Newcastle-upon-Tyne. *Institute of mining and mechanical Engineers.*

Sydney. *Linnean Society.* — *R. Society of N. S. Wales.*

Victoria. *Royal Society of Victoria.*

Florence. *Società entomologica italiana.* — *Rivista scientifico-industriale.*

Milan. *Società di scienze naturali.* — *R. Istituto di scienze.* — *Museo di storia naturali.*

Modène. *Società dei naturalisti.* — *Statione agrarie.*

Naples. *Società reale.*

Padoue. *Società veneto-trentina di scienze naturali.*

Palerme. *Circolo matematico.*

Pise. *Società toscana di scienze naturali.* — *Il nuovo cimento.*

Rome. *Reale Academia dei Lincei.* — *Associazione elettrotecnica.* — *Comitato di artiglieria e genio.* — *Comitato geologico.* — *Gazetta chimica.* — *Ministero dei lavori pubblici.* — *Ministero d'agricoltura, industria e commercio.* — *Società zoologica.*

Turin. *Academia reale delle scienze.*

Venise. *R. Istituto di scienze.*

Amsterdam. *K. Akademie van wetenschappen.* — *Société mathématique.*

Digitized by Google

Batavia. *Genootschap van kunsten en wetenschappen. — Natuurkundige Vereeniging.*
Buitenzorg. *Jardin botanique.*
Harlem. *Société hollandaise des sciences.*
Leyde. *Nederlandsche dierkundige Vereeniging.*

Bucarest. *Institut météorologique. — Ministère de l'Instruction publique. — Société des sciences physiques.*
Jassy. *Société scientifique et littéraire.*

Dorpat. *Université. — Naturforschende Gesellschaft.*
Kazan. *Université impériale.*
Moscou. *Société impériale des Naturalistes.*
Nowa-Alexandrya. *Annuaire géologique et minéralogique.*
Odessa. *Société des Naturalistes.*
Saint-Pétersbourg. *Académie impériale des sciences. — Institut impérial de médecine expérimentale. — Comité géologique. — Jardin impérial de botanique. — Société de chimie. — Mineralogische Gesellschaft. — Université impériale.*
Varsovie. *Travaux mathématiques et physiques.*

Bergen. *Museum.*
Christiania. *Archiv for Mathematik. — Société des sciences. — Université.*
Stockholm. *Académie royale des sciences. — Nordiskt medicinsk Archiv. — Acta mathematica. — Institut royal géologique. — Société entomologique.*
Upsal. *Société royale des sciences. — Université.*

Bâle. *Université.*
Genève. *Archives des sciences physiques et naturelles. — Journal de chimie physique. — L'Enseignement mathématique. — Société de physique.*
Lausanne. *Société vaudoise des sciences naturelles.*
Zurich. *Naturforschende Gesellschaft.*

Digitized by Google

Alexandrie. *Institut égyptien.*
Belgrade. *Académie royale des sciences.*
Coïmbre. *Jornal mathematicas* (Teixeira).
Le Caire. *Institut égyptien.*
Lisbonne. *Academia real das sciencias.*
Madrid. *R. Academia de ciencias exactas.*
Manila. *Observatorio meteorologico.*
Monaco. *Musée océanographique.*
Tokyo. *Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens.*
— *Imperial University.*

Digitized by Google

TABLES ALPHABÉTIQUES

Classe des sciences.

1907

TABLE DES AUTEURS.

A

Alliaume (*M.*). Théorie de la propagation des ondes liquides dans les tuyaux élastiques. (*Mémoire* de la Classe des sciences.) Rapports de MM. Massau, Van der Mensbrugghe et De Heen, 254, 257.

Anonymes (Concours annuel de 1905.) Mémoires sur la théorie des complexes de droites du troisième ordre. Lecture du rapport de MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin, 1044. Proclamation, 1131.

Arctowski (*H.*). Hommage d'ouvrage, 726.

Arrhenius (*Svante*). Élu associé, 717; remercie pour son élection et son diplôme, 724, 804.

Arqalier (*L.*). Action de quelques corps solubles sur des corps insolubles, 713, 800; rapports de M. Spring, 670, 731.

Association internationale des Académies. Assemblée générale des 29 mai et jours suivants (Requête de l'Académie royale des sciences de Madrid, au sujet du système de M. Torrès y Quevedo, pour la description des machines), 131; rapport de M. Massau, 239. — Lettre du Comité de l'Association et de MM. Couturat et consorts, relative au choix d'une langue auxiliaire internationale, 131;

Digitized by Google

considérations de M. Mourlon, appuyé par MM. Mansion et Massau, 242; de M. Léon Fredericq, appuyé par M. Gilkinet, 246; vote de la Classe sur cette question, 248. — M. Suess envoie dix exemplaires du compte rendu de l'assemblée générale tenue à Vienne, 987.

Association internationale de sismologie. Publications offertes, 725, 837, 936. — Délégués à la réunion de La Haye, 805.

Association internationale pour l'essai des matériaux. Hommage d'ouvrage, 238.

B

Bambeke (*Ch. Van*). Hommage d'ouvrage, 130. — Note bibliographique : voir *Schuyten* (*C.*). — Rapports : voir *Cerfontaine* (*P.*); *Lams* (*H.*); *Legros* (*R.*); *Mola* (*P.*).

Basiaux (*P.*). Demande qu'on analyse son brevet pour un raccord de conducteurs électriques, 805.

Belgica (Commission de la). Hommage d'ouvrage, 4.

Beneden (*Éd. Van*). Donne connaissance de la souscription ouverte pour le Monument Lamarck, 3. — Rapports : voir *Cerfontaine* (*P.*); *Lams* (*H.*); *Legros* (*R.*); *Mola* (*P.*).

Berthelot (*Marcelin*). Sa mort (condoléances à la famille et remerciements de celle-ci), 237.

Bordiga (*Giovanni*). Mémoire couronné sur la correspondance quadratique. Rapport de MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin, 1045, 1063; proclamé lauréat, 1132.

Bosmans (*H.*). Hommage d'ouvrage, 130.

Brants (*V.*). Membre du jury pour le Prix Guinard, 986.

Brasseur (*A.*). Essai de solution du théorème de Fermat : Au-dessus du carré, il n'y a pas de puissance décomposable en deux puissances de même indice que la première (Dépôt aux archives sur les conclusions du rapport lu par M. de la Vallée Poussin), 1076.

Bruylants (*P.*). L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones, 217; rapports de MM. Jorissen et Henry, 132, 134. — Le dosage des aldéhydes au spectroscope, 955; rapports de MM. Jorissen et Henry, 939, 940.

C

Cerfontaine (*P.*). Sollicite la faveur de pouvoir occuper la table belge de la Station zoologique de Naples (Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 86.

Cesàro (*G.*). Remercie pour son élection de membre titulaire,

Digitized by Google

3; approbation royale de son élection, 80. — Chevalier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Sur une nouvelle méthode de détermination des indices de réfraction. Emploi du goniomètre de Wollaston sans adjonction d'aucun appareil spécial, pour la mesure des indices, 135. — Détermination du signe optique d'une substance, 159. — Contribution à l'étude des minéraux, 313. — Lignes incolores des lames biaxes parallèles au plan des axes optiques, 397. — Prismes dodécagonaux dans la calcite de Tharandt (Saxe), 404. — Valeur du rejet du centre des courbes engendrées par la superposition d'un biseau de quartz mobile à une lame normale à l'indice moyen, dans les différents minéraux, 671. — Contribution à l'étude des glycérides qui constituent les graisses, 1004. — Rapport : voir *Prinz* (*W.*).

Chalon (*J.*). Hommages d'ouvrages, 237, 726.

Chauvenet. Étude sur l'éthylate sodique (en collaboration), 33; rapport de M. Spring, 8.

Cogniaux (*Alf.*). Hommages d'ouvrages avec note par Th. Durand (Sur les Orchidées du Brésil et des régions voisines et Sur une Cucurbitacée nouvelle de la Chine). 657, 659.

Coiseau (*L.*). Prix Charles Lemaire, 1075; proclamé, 1132; rapport du jury, 1064.

Contreras (*M. de*). Hommage d'ouvrage, 937.

Cousin (*J.*). Prix Charles Lemaire, 1075; proclamé lauréat, 1132; rapport du jury, 1064.

D

Darboux (*G.*). Remercie pour son élection d'associé, 3.

Darwin (Sir *G.-H.*). Hommage d'ouvrage, 936.

De Donder (*Th.*). Dépose un pli cacheté, 3. — Deux billets cachetés annulés, 238. — Hommage d'ouvrage, 238. — Sur les relations de quatre points, 639; rapports de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin et Demoulin, 381, 383.

De Heen (*P.*). Action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales (Première et deuxième notes en collaboration avec H. Micheels), 119, 1027. — L'énergie-matière. La théorie des électrons et la théorie du potentiel, 411. — Du rôle des impuretés dans la nature (Réponse à MM. H. Kamerlingh-Onnes et G.-H. Fabius sur la question du point critique), 859. — Membre du jury pour le Prix Guinard, 986. — Rapports : voir *Alliaume* (*M.*); *De Muynck* (*R.*); *Kemna* (*G.*); *Lambrechts* (*G.*).

Digitized by Google

Delacre (*M.*). Chevalier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236; remercie, 372.

Delage (*Yves*). Hommage d'ouvrage, 806.

de la Vallée Poussin (*Ch.-J.*). Rapports : voir *Brasseur* (*A.*); *De Donder* (*Th.*); *Ubaghs* (*P.*).

Demoor (*J.*). Remercie pour le prix accordé à son mémoire, 3.

Demoulin (*A.*). Rapports : voir *Anonymes*; *Bordiga* (*G.*); *De Donder* (*Th.*); *Peraꝛꝛo* (*U.*); *Stuyvaert* (*M.*).

De Muynck (*R.*). Sur la conductibilité des mélanges gazeux au moment de leur explosion, 901; rapports de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et de Hemptinne, 840, 841.

de Pauw (*L.*). Hommage d'ouvrage, 806.

De Potter (feu *Agathon*). Arrêté royal acceptant son legs, 984.

Deruyts (*J.*). Rapports : voir *Anonymes*; *Bordiga* (*G.*); *Peraꝛꝛo* (*U.*); *Ubaghs* (*P.*).

Des Mareꝛ (*G.*). Hommage d'ouvrage, 726.

De Wildeman (*E.*). Hommages d'ouvrages, 130, 987.

Discailles (*Ern.*). Président de l'Académie pour 1907, 2.

Dony-Hénault (*Oct.*). Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux (en collaboration), 537; rapports de MM. L. Fredericq, Jorissen et Willem, 378, 381. — Dépose un pli cacheté, 837.

Dufourny (*A.*). Membre du jury pour le Prix Charles Lemaire, 728; rapport, 1064.

Duhem (*P.*). Hommage d'ouvrage, 4.

Dunstan (*R.*) et *Henry* (*A.*). Le glucoside cyanogénétique du lin, 790; rapport et réponse de M. Jorissen avec considérations de M. Gilkinet, 730, 793, 799.

Durand (*Th.*). Note bibliographique : voir *Cogniaux* (*Alfred*).

Duran Loriga (*J.-J.*). Hommage d'ouvrage, 81.

Duuren (Mlle *J. Van*). Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux (en collaboration), 537; rapports de MM. L. Fredericq, Jorissen et Willem, 378, 381.

E

Erculisse (*Paul*). Prix Jean-Servais Stas, 1133.

Ertborn (baron *O. Van*). Hommages d'ouvrages, 238, 372, 657, 806.

Errera (Mme ve *Léo*). Hommage d'ouvrage (œuvre posthume de son mari), 1044.

F

Fairon (*J.*). Sur les involutions du quatrième ordre (à l'examen), 988.

Falloise (*A.*). Ouvrages soumis pour la IIIe période du Prix Th. Gluge, 4; rapport de MM. Fredericq, Masius et Wil-

Digitized by Google

lem, 130, 248, 254; lauréat, 254; remercie, 372; proclamé, 1133.

Félix (*Jules*). Hommages d'ouvrages, 657, 806.

Forcrand (*R. de*). Hommage d'ouvrage, 4.

Fraipont (*J.*). Élu directeur pour 1908, 6.

Francotte (*Ch.*). Hommage d'ouvrage, 18.

Fredericq (*L.*). Officier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Sur l'adoption d'une langue auxiliaire internationale, 246. — Remet le manuscrit de sa notice sur Léo Errera (remerciements), 936. — Membre du jury pour le Prix Guinard, 986. — Hommages d'ouvrages, 725, 936. — Rapports : voir *Dony-Hénault* (*Oct.*); *Duuren* (Mlle *J. Van*) ; *Falloise* (*A.*) ; *Zunz* (*Edg.*).

G

Gandillot (*M.*). Hommage d'ouvrage avec note par le chevalier Edm. Marchal (Théorie de la musique), 657, 658.

Gautier (*Em.-J.-Arm.*). Élu associé, 717; remercie pour son élection et son diplôme, 724, 804.

Gilkinet (*A.*). Officier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Appuie les considérations de M. L. Fredericq pour l'adoption d'une langue auxiliaire internationale, 246. — Considérations au sujet des notes de MM. Jorissen, Dunstan et Henry (A.), 799. — Rapport : voir *Marchal* (*Él.* et *Ém.*).

Godeaux (*L.*). Sur quelques complexes particuliers, 17; proposition de M. Neuberg, 7. — Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre, 28. — Sur une transformation arguéasienne dans l'espace, 359. — Note sur une transformation géométrique, 898. — Sur le nombre des bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire, 715. — Une congruence linéo-linéaire des cubiques gauches (à l'examen), 807. — Rapports sur ces notes par M. Neuberg, 7, 279, 670, 839. — Hommage d'ouvrage, 806.

Gravis (*A.*). Hommage d'ouvrage avec note (Archives de l'Institut botanique de l'Université de Liége, vol. IV), 937, 938. — Rapport : voir *Marchal* (*Él.* et *Ém.*).

H

Heger (*P.*). Hommage d'ouvrage, 936.

Hemptinne (*A. de*). Élu correspondant, 717 ; remercie, 724. — Rapports : voir *De Muynck* (*R.*); *Lambrechts* (*G.*).

Henry (*L.*). Observations au sujet et à l'occasion de l'aldéhyde oxalique, 94. — Sur diverses

Digitized by Google

synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chloro-carboné $(H_2C)_2.C\cdot C\begin{smallmatrix}<\\ Cl\end{smallmatrix}$, 162. — Observations au sujet de certains éthers acétiques, 285. — Sur les butylamines primaires normales hydroxylées et éthyloxylées, 384. — Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques, 716, 742.— Quelques souvenirs personnels de mes relations avec Berthelot, 811. — Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes, 842. — Grand officier de l'Ordre de la Couronne de S. M. le Roi de Roumanie (félicitations), 236. — Remerciements de l'Académie pour son discours aux funérailles de Mgr T.-J. Lamy, 804. — Membre du jury pour le Prix Guinard, 986. — Rapports : voir *Bruylants* (*P.*); *Swarts* (*F.*); *Vandevelde* (*A.-J.-J.*).

Henry (*A.*) et *Dunstan* (*R.*). Voir *Henry* (*A.*).

Hooker (Sir *John Dalton*). Son quatre-vingt-dixième anniversaire (Adresse de félicitations), 724; remercie, 804.

Hougardy (*A.*). Remercie pour le prix accordé à son mémoire, 3.

Hublard (*Ém.*). Hommage d'ouvrage, 806.

J

Jorissen (*A.*). La linamarine, glucoside cyanogénétique du lin (réclamation de priorité), 12 — Le glucoside cyanogénétique du lin (par les profrs R. Dunstan et A. Henry), 790. — La linamarine, glucoside générateur d'acide cyanhydrique (Réponse à la note précédente de MM. Dunstan et Henry), 793. — Considérations sur la même question par M. Gilkinet, 799. — Rapports : voir *Bruylants* (*P.*); *Dony-Hénault* (*Oct.*); *Dunstan* (*R.*); *Duuren* (Mlle *J. Van*); *Henry* (*H.*).

Julin (*Ch.*). Sollicite la faveur de pouvoir occuper une des tables belges de la Station zoologique de Naples, 936.

K

Kemna (*G.*). Lettre à propos d'une note de M. P. De Heen sur l'interprétation d'une photographie prise pendant un orage, 826; rapport de M. De Heen, 809.

L

Lagasse-de Locht (*Ch.*). Membre du jury pour le Prix Charles Lemaire, 728; rapport, 1064.

Lagrange (*Ch.*). Dépose des plis cachetés, 81, 372. — Officier de

Digitized by Google

l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 1042. — Étude sur le système mathématique des nombres de Manéthon, 1100.

Lagrange (*E.*). Hommages d'ouvrages, 372, 657.

Lambin (*A.-H.*). Membre du jury pour le Prix Charles Lemaire, 728; rapport, 1064.

Lambrechts (*G.*). Recherches sur l'influence exercée par le voisinage d'un diélectrique solide sur le potentiel de décharge électrique dans les gaz (*Mémoires* in-8°, N. S., Classe des sciences). Rapports de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et de Hemptinne, 1076. 1077.

Lameere (*Aug.*). Remercie pour son Prix de Selys Longchamps, 3. — Hommages d'ouvrages, 726, 837, 936.

Lams (*H.*). Sollicite la faveur de pouvoir occuper une des tables belges de la Station zoologique de Naples (Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 86. — Nouvelle demande, 936.

Lancaster (*Alb.*). Délégué de la Classe auprès de la Commission administrative, 653. — Délégué à la réunion de La Haye de l'Association internationale de sismologie, 805. — Hommage d'ouvrage, 837.

Lapparent (*A. de*). Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris (félicitations), 656; remercie, 724.

Lavachery (*H.*). Demande la publication de son billet cacheté concernant la description de son dispositif de sauvetage maritime (Pris pour notification), 805.

Le Bon (*G.*). Hommage d'ouvrage, 725.

Lebrun (*H.*). Demande à pouvoir occuper en 1908 une des tables belges de la Station zoologique de Naples, 986.

Lecointe (*G.*). Hommages d'ouvrages, 4, 806, 836, 936, 987.

Legros (*R.*). Sollicite la faveur de pouvoir occuper une des tables belges de la Station zoologique de Naples (Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau, 86. — Hommage d'ouvrage, 726.

le Paige (*C.*). L'étude de la Terre (discours), 1079. — Rapports : voir *Quanjel* (*A.*); *Slock* (*L.*).

Liagre (*Ch.*). Hommage d'ouvrage, 130.

Lohest (*Max*). Chevalier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Observations faites au rapport de M. Mourlon sur le mémoire de M. Stainier (*Roches métamorphiques de la région de Bastogne*), avec réponse de M. Mourlon, 823. — Rapport : voir *Stainier* (*X.*).

Digitized by Google

M

Mac Leod (*Julius*). Hommage d'ouvrage, 837.

Malaise (*C.*). Rapports : voir *Prinz* (*U.*); *Stainier* (*X.*).

Mansion (*P.*). Appuie les considérations de M. Mourlon pour le choix d'une langue auxiliaire internationale, 246. — Sur les limites du rapport d'une intégrale eulérienne de première espèce incomplète à l'intégrale eulérienne complète correspondante, 1029. — Hommage d'ouvrage, 656.

Marchal (Chevalier *Edm.*). Les Prix Nobel en 1904, 726. — A propos de l'état civil et des bustes académiques de Jean-Baptiste Van Helmont, 732. — Note bibliographique : voir *Gandillot* (*M.*).

Marchal (*Él.* et *Ém.*). Aposporie et sexualité chez les mousses, 765; rapports de MM. Gilkinet, Gravis et Massart, 728, 730.

Masius (*V.*). Rapports : voir *Falloise* (*A.*); *Zunz* (*Edg.*).

Massart (*J.*). Hommage d'ouvrage, 130. — Remet le manuscrit de sa notice sur Léo Errera (remerciements), 936. — Rapport : voir *Marchal* (*Él.* et *Ém.*).

Massau (*J.*). Remercie pour les félicitations au sujet de son Prix Wilde, 3. — Appuie les considérations de M. Mourlon pour le choix d'une langue auxiliaire internationale, 246. — Membre du jury pour le Prix Charles Lemaire, 728; rapport, 1064. — Rapports : voir *Allaume* (*M.*); *Association internationale des Académies*; *Quanjel* (*J.*); *Torres y Quevedo*.

Mathieu (*Charles*). Dépôt d'un pli cacheté, 725.

Mendeléef (*D.-I.*). Sa mort (Lettre de condoléance à l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg), 129.

Micheels (*H.*). Action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales (première et deuxième notes, en collaboration avec M. De Heen), 119, 1027. — Hommage d'ouvrage, 806.

Ministre de l'Agriculture. Envoi d'ouvrage, 836.

Ministre de la Guerre. Envois d'ouvrages, 656, 987.

Ministre de l'Industrie et du Travail. Envoi d'ouvrage, 836.

Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique. Hommage d'ouvrage, 987.

Ministre de l'Instruction publique d'Italie. Hommage d'ouvrage, 987.

Ministre des Sciences et des Arts. Envois d'ouvrages, 656, 725, 836.

Ministre des Travaux publics. Envoi d'ouvrage, 656.

Digitized by Google

Moissan (*H.*). Remercie pour les félicitations au sujet de son Prix Nobel, 80. — Sa mort (Condoléances à l'Académie des sciences de Paris avec réponse de MM. Berthelot et Darboux), 128.

Mola (*P.*). Un nuovo Elminto della *Gallinula chloropus*, 886; rapport de MM. Éd. Van Beneden et Ch. Van Bambeke, 838, 839.

Mourlon (*M.*). Délégué au centenaire de la Société royale de géologie de Londres, 237; compte rendu de sa mission, 879. — Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale, 242. — A propos du déblai qui s'effectue en ce moment rue du Chêne, à Bruxelles, pour les fondations d'une annexe à l'hôtel du gouvernement provincial, 821. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 1042. — Hommage d'ouvrage, 657. — Rapport avec observations de M. Lohest et réponse de M. Mourlon : voir *Stainier* (*X.*).

N

Neuberg (*J.*). Hommage d'ouvrage, 805. — Rapports : voir *Anonymes* ; *Bordiga* (*G.*) ; *Godeaux* (*L.*); *Peraţţo* (*U.*); *Stuyvaert* (*M.*) ; *Ubaghs* (*P.*).

Nolf (*P.*). Sollicite la faveur de pouvoir occuper, en 1908, une des tables belges de la Station zoologique de Naples, 986.

O

Observatoire royal de Belgique. Hommages d'ouvrages, 837, 987.

Oechsner de Coninck (*W.*). Étude sur l'éthylate sodique (en collaboration), 33. — Sur un mode de formation de l'hydrate de fer colloïdal, 34. — Sur l'eau employée dans les expériences de laboratoire, 122. — Observations sur le sélénium (en collaboration), 365. — Observations sur le salicylate de sodium, 651. — Étude du peroxybenzoate de baryum, 711. — Action de quelques corps solubles sur des corps insolubles, 713, 800. — Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux, 1041; rapports de M. Spring sur ces notes, 8, 9, 86, 285, 383, 670, 731, 988.

P

Pelseneer (*P.*). Donne connaissance de la souscription ouverte pour le monument Lamarck, 3. —Délégué au VIIe Congrès international de zoologie, à Boston, 80. — La construction du système nerveux chez les Lamellibranches, 874.

Peraţţo (*Umberto*). Mémoire couronné sur la théorie des complexes de droites du troisième ordre. Lecture du rapport de

Digitized by Google

MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin, 1044. — Proclamé lauréat, 1131.

Philippot (*H.*). Hommage d'ouvrage, 238.

Plateau (*F.*). Rapports : voir *Cerfontaine* (*P.*); *Lams* (*H.*); *Legros* (*R.*).

Prinz (*W.*). Sur une forme nouvelle {449} de l'anatase observée à Nil-Saint-Vincent (Brabant), 706; rapports de MM. Cesàro et Malaise, 660, 669.

Puech (*Arm.*). Mention très honorable (Prix Charles Lemaire), 1076; rapport du jury, 1064; proclamé, 1133.

Q

Quanjel (*A.*). Sur les équations canoniques (dépôt aux archives). Avis de MM. Massau et le Paige, 132.

R

Reynaud (*H.*). Observations sur le sélénium (en collaboration), 365; rapport de M. W. Spring, 285.

Rolin (*A.*). Membre du jury pour le Prix Guinard, 986.

Rutot (*A.*). Hommages d'ouvrages, 81, 937. — Sur la connaissance du feu aux époques préhistoriques, 87.— Sur l'âge des squelettes de mineurs néolithiques d'Obourg et de Strépy, 989. — Officier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Délégué à la réunion de La Haye de l'Association internationale de sismologie, 805.

S

Schiaparelli (*C.*). Hommage d'ouvrage, 806.

Schmidt (*Ed.*). Dépose un pli cacheté, 837.

Schmitz (*G.*). Hommage d'ouvrage, 725.

Schuyten (*C.*). Hommage d'ouvrage avec note par Ch. Van Bambeke (Paedologisch Jaarboek, 6de jaargang, 2de afleveringen), 806, 807.

Schwann (Le Comité pour le monument à élever à feu Théodore) demande le concours de l'Académie, 237.

Selys Longchamps (*Marc de*). Hommage d'un exemplaire de sa monographie des Phoronis, 805.

Semenow (*P.*). Célébration de son quatre-vingtième anniversaire de naissance (félicitations), 80.

Slock (*L.*). Dépôt aux archives de sa note : Le mouvement des astres, sur la proposition de M. le Paige, 838.

Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie. Hommage d'ouvrage, 238.

Société de physique de Francfort-sur-Main. Inauguration de

Digitized by Google

son nouveau local (félicitations), 1044.

Société des médecins et des naturalistes de Presbourg (Hongrie). Cinquantenaire, 805.

Société des sciences naturelles de Brunswick. Annonce la mort de son président, R. Blasius, 836.

Société de géologie de Londres. Son centième anniversaire de fondation. Compte rendu par M. Mourlon, délégué, 237, 879.

Société impériale russe de géographie. Annonce la célébration du quatre-vingtième anniversaire de naissance de son vice-président, Pierre Semenow (lettre de félicitations), 80.

Sokolov (*N.*). Décès, 129.

Spring (*W.*). Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique, 193. — Commandeur de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Sur la densité de l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la densité des corps en poudre fine, 684. — Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine, 1031. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 1042. — Rapports : voir *Arzalier* (*L.*); *Chauvenet*; *Oechsner de Coninck* (*W.*); *Reynaud*; *Swarts* (*F.*); *Vandevelde* (*A.-J.-J.*).

Stainier (*X.*). Sur le mode de gisement et l'origine des roches métamorphiques de la région de Bastogne (Belgique) (*Mémoires* in-4°, N. S., t. I). Rapports de MM. Lohest, Malaise et Mourlon, 257, 272, 272, 823.

Stroobant (*P.*). Hommages d'ouvrages, 657, 987.

Stuyvaert (*M.*). Remercie pour son Prix Deruyts, 3. — Centres des moyennes distances de groupes de points sur une courbe gauche (à l'examen), 82. — Une congruence linéaire de cubiques gauches, 470; rapports de MM. Demoulin et Neuberg, 374, 376. — Sur l'invariantologie de la cubique gauche, 515; rapports de MM. Demoulin et Neuberg, 377, 378. — Hommage d'ouvrage, 726.

Swarts (*Fréd.*) Sur une nouvelle base de poids atomiques, 212. — Sur la chloruration de l'alcool bifluoré, 339; rapports de MM. W. Spring et L. Henry, 281. — Sur la chaleur de formation de composés organiques fluorés (deuxième communication), 941; rapports de MM. Spring et Henry, 938.

T

Terby (*Fr.*). Officier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Sur l'aspect actuel de Saturne, sur la disparition de son anneau au commencement

Digitized by Google

d'octobre et sur deux passages de l'ombre de Titan, observés à Louvain, 856.

Thomas (*Bruno-Joseph*). Son travail manuscrit sur le volcanisme sera considéré comme un billet cacheté, 988.

Torrès y Quevedo. Système proposé (description des machines) à l'Association internationale des Académies, 131; rapport de M. Massau, 239.

Treub (*M.*). Hommage d'ouvrage, 725.

U

Ubaghs (*P.*). Intégration des différentielles totales, d'ordre quelconque, exprimées sous forme explicite ou sous forme implicite (à l'examen), 82. Renvoi du manuscrit à l'auteur avec copie des rapports de MM. de la Vallée Poussin, Deruyts et Neuberg, 132.

Université d'Aberdeen. Remercie pour l'adresse de félicitations au sujet de son quatrième centenaire, 80.

Université de Bologne. Annonce la célébration du troisième centenaire du naturaliste Aldrovandi, 129; remercie pour les félicitations qui lui ont été adressées, 656.

Université de Giessen. Hommage d'ouvrage (troisième centenaire), 1044.

Université d'Upsal. Annonce la célébration du bi-centenaire de la naissance de Charles Linné (félicitations), 80.

V

Van den Broeck (*Ern.*). Hommage d'ouvrage, 238.

Van der Mensbrugghe (*G.*). Sur le siphon chanteur, 189. — Sur la constante K de Laplace, 1020. — Commandeur de l'Ordre de Léopold (félicitations), 236. — Membre du jury pour le Prix Charles Lemaire, 728; rapport, 1064. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 1042. — Rapports : voir *Alliaume* (*M.*); *De Muynck* (*R.*); *Lambrechts* (*G.*).

Vandevelde (*A.-J.-J.*). Remercie pour le prix accordé à son mémoire, 3. — Recherches sur la substitution métallique (quatrième communication), 35; rapports de MM. Spring et Henry, 9, 11. — Hommages d'ouvrages, 837, 937.

Varendonck (*J.*). Hommage d'ouvrage, 726.

Verstraeten (*J.*). Hommage d'ouvrage, 806.

W

Walcoot (*Ch. Doolittle*). Élu secrétaire de la Smithsonian Institution de Washington, 129.

Digitized by Google

Wallach (*Otto*). Élu associé, 717; remercie pour son élection et son diplôme, 724, 804.

Willem (*V.*). Remercie pour son élection de correspondant, 3. — Rapports : voir *Falloise* (*A.*); *Dony-Hénault* (*Oct.*); *Duuren* (*J. Van*); *Zunz* (*Edg.*).

Z

Zunz (*Edg.*). Hommage d'ouvrages, 81, 937, 1044. Ouvrages soumis pour la IIIe période du Prix Th. Gluge, 5; rapport de MM. Fredericq, Masius et Willem, 130, 248, 254; lauréat, 254; remercie, 372; proclamé, 1133.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES.

A

Acétones. Voir *Aldéhyde*.

Acide cyanhydrique. Voir *Linamarine*.

Alcool bifluoré. Voir *Chloruration*.

Aldéhyde. L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones; par P. Bruylants, 217; rapports de MM. A. Jorissen et Henry, 132, 133. — Observations au sujet et à l'occasion de l'aldéhyde oxalique; par L. Henry, 94. — Le dosage des aldéhydes au spectroscope; par P. Bruylants, 935; rapports de MM. Jorissen et Henry, 939, 940.

Anatase. Sur une forme nouvelle de l'anatase {449} observée à Nil-Saint-Vincent (Brabant); par W. Prinz, 706; rapports de MM. Cesàro et Malaise, 660, 669.

Anatomie. La concentration du système nerveux chez les Lamellibranches; par P. Pelseneer, 874.

Arithmétique. Voir *Mathématiques*.

Astronomie. L'étude de la Terre; discours par C. le Paige, 1079. — Mouvement des astres (Lettre de M. Ch.-Louis Slock, déposée aux archives sur l'avis de M. le Paige), 838. — Voir *Saturne*.

Atomes. Voir *Poids atomiques*.

B

Baryum. Étude du peroxybenzoate de baryum; par W. Oechsner de Coninck, 711; rapport de M. Spring, 670.

Bastogne (Région de). Voir *Géologie*.

Billets cachetés déposés par M. De Donder, 3; deux billets déposés en 1906 et 1907, par le même, et annulés sur sa demande, 238. — Dépôts par M. Ch. Lagrange, 81, 372; par M. Schmidt (Ed.), 837; par M. Mathieu (Ch.), 725; par M. Dony-Hénault (Oct.), 837; par M. Thomas (Bruno-Joseph), 987. — M. R. Lavachery demande la publication de son billet cacheté (engin de sauvetage), 804.

Biographie. Mort de H. Moissan (Lettre de condoléance à MM. les Secrétaires perpétuels de l'Académie des sciences

Digitized by Google

de Paris, avec réponse de MM. Berthelot et Darboux), 128. — Lettre de condoléance à M. René Berthelot au sujet de la mort de son père Marcelin, 236. — A propos de l'état civil et des bustes académiques de Jean-Baptiste Van Helmont; par le chev. Edm. Marchal, 732. — Voir *Notices biographiques pour l'Annuaire.*

Biologie. Voir *Anatomie; Station zoologique de Naples.*

Botanique. Archives de l'Institut botanique de l'Université de Liége, vol. IV; note par A. Gravis, 938. — Action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales (première et deuxième notes); par H. Micheels et P. De Heen, 119, 1027. — Voir *Cucurbitacée; Mousses; Orchidées.*

Butylamines (Sur les) primaires normales hydroxylées et éthyloxylées; par L. Henry, 384.

Bustes académiques. Voir *Helmont (J.-B. Van).*

C

Cestodes. Voir *Helminthologie.*

Chimie. Sur des synthèses réalisées à l'aide de composés renfermant le système chlorocarboné $(H_3C)_2 . \underset{\underset{Cl}{|}}{C}-C <$; par L. Henry, 162. — Quelques souvenirs personnels de mes relations avec Berthelot, 811. — Action de quelques corps solubles sur des corps insolubles; par W. Oechsner de Coninck et L. Arzalier, 713, 800; rapports de M. Spring, 670, 731. — Voir *Aldéhydes; Baryum; Butylamines; Chloruration; Composés; Densité; Eau; Éthers; Éthylate; Glycérides; Glycol; Hydrate; Linamarine; Oxyde uraneux; Phosphates; Poids atomiques; Sodium; Volatilité.*

Chloruration (Sur la) de l'alcool bifluoré; par F. Swarts, 339; rapports de MM. Spring et Henry, 281.

Chronologie. Voir *Manéthon.*

Commission administrative. M. Albert Lancaster, délégué pour 1907-1908, 653.

Commission spéciale des finances. Réélection, 1042.

Complexes particuliers (Sur quelques); par L. Godeaux, 17; rapport verbal de M. Neuberg, 7. — Voir *Concours annuel de la Classe des sciences de 1905.*

Composés organiques fluorés (Sur la chaleur de formation des); par Fréd. Swarts, 941; rapports de MM. Spring et Henry, 938.

Compression. Voir *Phosphates.*

Concours. Voir *Prix.*

Concours annuel de la Classe des sciences :

1905. Lecture du rapport

Digitized by Google

de MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin sur les mémoires en réponse à la question sur les complexes de droites du troisième ordre, 1044; proclamation, 1131.

1906 Remerciements des lauréats, 3.

1907. Mémoire reçu et désignation des commissaires, 809; rapports de MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin sur le mémoire traitant de la correspondance quadratique, 1046, 1063; proclamation, 1132.

1908. Programme, 82.

1909. Question admise, 85.

Conductibilité (La) des mélanges gazeux au moment de leur explosion; par R. De Muynck, 901; rapports de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et de Hemptinne, 840, 841.

Congrès international de zoologie (VIIe réunion à Boston). M. Pelseneer, délégué, 80.

Congrès préhistorique de France. Réunion à Autun, 656.

Congrès international des mathématiques (IVe session à Rome), 129.

Congruence linéaire de cubiques gauches par M. Stuyvaert, 470; rapports de MM. Demoulin et Neuberg, 374, 376. — Sur le nombre des bisécantes d'une quartique gauche qui font partie d'une congruence linéaire; par L. Godeaux, 715; rapport de M. Neuberg, 670. — Congruence linéo-linéaire de cubiques gauches; par L. Godeaux, (à l'examen), 807.

Constante K de Laplace; par G. Van der Mensbrugghe, 1020.

Correspondance quadratique. Voir *Concours annuel de la Classe des sciences de 1907.*

Courbes gauches. Voir *Points.*

Cristallographie. Lectures par M. G. Cesàro : Sur une nouvelle méthode de détermination des indices de réfraction. Emploi du goniomètre de Wollaston sans adjonction d'aucun appareil spécial pour la mesure des indices, 135. — Détermination du signe optique d'une substance, 159. — Contribution à l'étude des minéraux, 313. — Lignes incolores des lames biaxes parallèles au plan des axes optiques, 397. — Prismes dodécagonaux dans la calcite de Tharandt (Saxe), 404. — Valeur du rejet du centre des courbes engendrées par la superposition d'un biseau de quartz mobile à une lame normale à l'indice moyen, dans les différents minéraux, 671. — Voir *Anatase.*

Cubiques. Sur l'invariantologie de la cubique gauche; par M. Stuyvaert, 515; rapports de MM. A. Demoulin et Neuberg, 377, 378. — Voir *Congruence.*

Cucurbitacée nouvelle de la Chine (Alfred. Cogniaux); note par Th. Durand, 659.

Digitized by Google

D

Densité. Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine; par W. Spring, 684.

Différences totales. Voir *Intégration.*

Dons. Ouvrages imprimés. Arctowski (H.), 726; Association internationale de sismologie, 725, 837, 936; Association internationale pour l'essai des matériaux, 238; Bambeke (Ch. Van), 130; Belgica (Commission de la), 4; Bosmans (H.), 130; Chalon (J.), 237, 726; Cogniaux (Alfr.), 657; Contreras (M. de), 937; Darwin (sir G.-H), 936; De Donder (Th.), 238; Delage (Yves), 806; De Pauw (L.), 806; Des Marez (G.), 726; De Wildeman (E.). 130, 987; Duhem (P.), 4; Durand Loriga (J.-J.), 81; Ertborn (baron O. van), 238, 372, 657, 806; Errera (Mme ve), 1044; État Indépendant du Congo, 987; Félix (J.), 657, 806; Forcrand (R. de), 4; Francotte (Ch.), 18; Fredericq (L.), 725, 936; Gandillot (M.), 657; Godeaux (L.), 806; Gravis (A.), 937; Heger (P.), 936; Hublard (Em.). 806; Lagrange (E.), 372, 657; Lameere (Aug.), 726, 837, 936; Lancaster (Alb.), 837; Le Bon (G.), 725; Lecointe (G.), 4, 806, 836, 936, 987; Legros (R.), 726; Liagre (Ch.), 130; Mac Leod (J.), 837; Mansion (P.), 656; Massart (J.), 130; Micheels (H.), 806; Ministre de l'Agriculture, 836; Ministre de la Guerre, 656, 987; Ministre de l'Industrie et du Travail, 836; Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique, 987; Ministre de l'Instruction publique d'Italie, 987; Ministre des Sciences et des Arts, 656, 725, 836; Ministre des Travaux publics, 656; Mourlon (M.), 657; Neuberg (J.), 805; Observatoire royal de Belgique, à Uccle, 837, 987; Philippot (H.), 238; Rutot (A.), 81, 937; Schiaparelli (G.), 806; Schmitz (G.), 725; Schuyten (C.), 806; Selys Longchamps (Marc de), 805; Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie, 238; Stroobant (P.), 657, 987; Stuyvaert (N.), 726; Treub (M.), 725; Université de Giessen, 1044; Van den Broeck (Ern.), 288; Vandevelde (A.-J.-J.), 837, 937; Varendonck (J.), 726; Verstraeten (J.), 806; Zunz (Edg.), 81, 987, 1044.

Droites de l'espace. Voir *Surfaces.*

E

Eau (Sur l') employée dans les expériences de laboratoire; par W. Oechsner de Coninck, 122; rapport de M. Spring, 86.

Digitized by Google

Éclair. Voir *Électricité*.
Élections :
1906 (décembre). Arrêté royal nommant M. Cesàro membre titulaire, 80; remerciements de M. Cesàro, de M. Willem, élu correspondant, et de M. Darboux, élu associé, 3.
1907. M. Discailles nommé président de l'Académie, 2.
1907 (juin). MM. de Hemptinne, élu correspondant; Wallach, Arrhenius et Gautier, élus associés, 717; remercient, 724, 804.
MM. Charles Doolittle Walcoot, nommé secrétaire de la Smithsonian Institution de Washington, 129.
M. A. de Lapparent, élu secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris (félicitations), 656; remercie, 724.
1908. M. J. Fraipont, élu directeur, 6.
Électricité. L'énergie matière. La théorie des électrons et la théorie du potentiel; par P. De Heen, 411. — Lettre de G. Kemna (Interprétation d'une photographie prise pendant un orage) à propos d'une note de M. P. De Heen sur l'effet produit par un éclair sur des lampes électriques, 826; rapport de M. P. De Heen, 809. — M. P. Basiaux demande qu'on analyse son brevet pour un raccord de conducteurs électriques, 805. — Voir *Conductibilité*; *Densité*.
Énergie-matière. Voir *Électricité*.
Équations canonique (Sur les); par A. Quanjel (Dépôt aux archives après rapport de MM. Massau et Le Paige), 132.
Espace. Voir *Transformation*.
Éthylate. Étude sur l'éthylate sodique; par MM. Oechsner de Coninck et Chauvenet, 33; rapport de M. Spring, 8.
Éthers. Observations au sujet de certains éthers acétiques; par L. Henry, 285. — Voir *Volatilité*.

F

Feu. Voir *Préhistoire*.
Fondations. Voir *Legs*; *Prix*.
Funérailles. M. L. Henry remercié pour son discours aux funérailles de T.-J. Lamy; 804.

G

Géologie. Sur le mode de gisement et l'origine des roches métamorphiques de la région de Bastogne; par X. Stainier (*Mémoires* in-4° de la Classe des sciences, N. S., t. I). Rapports de MM. Lohest, Malaise et Mourlon, 257, 272, 273. — Observations au rapport de M. Mourlon par M. Lohest et réponse de M. Mourlon, 823. — A propos du déblai qui s'effec-

Digitized by Google

tue en ce moment rue du Chêne, à Bruxelles, pour les fondations d'une annexe de l'hôtel du gouvernement provincial; par M. Mourlon, 821. — Voir *Jubilés*. (Centenaire de la Société géologique de Londres.)

Géométrie. Note sur une transformation géométrique; par L. Godeaux, 898; rapport de M. Neuberg, 839. — Voir *Complexes; Congruence; Cubiques; Intégration; Involutions; Points; Surfaces; Transformation*.

Germination. Voir *Botanique*.

Glucoside cyanogénétique. Voir *Linamarine*.

Glycérides. Contribution à l'étude des glycérides qui constituent les graisses; par G. Cesàro, 1004.

Glycérine. Voir *Glycol*.

Glycol éthylénique (Sur la couleur du) et de la glycérine; par W. Spring, 1031.

Graisses. Voir *Glycérides*.

H

Helminthologie. Un nuovo Elminto della *Gallinula chloropus*, anatomia et biologia; par P. Mola, 886; rapports de MM. Van Beneden et Ch. Van Bambeke, 838, 839.

Helmont (J.-B. Van). Son état civil et ses bustes académiques; par le chev. Edm. Marchal, 732.

Hydrate. Sur un mode de formation de l'hydrate de fer colloïdal; par W. Oechsner de Coninck, 34; rapport de M. Spring, 9.

I

Intégrale. Sur les limites du rapport d'une intégrale eulérienne de première espèce incomplète à l'intégrale eulérienne complète correspondante; par P. Mansion, 1029.

Intégration des différences totales, d'ordre quelconque, exprimées sous forme explicite ou sous forme implicite; par P. Ubaghs (à l'examen), 82; renvoi du manuscrit à l'auteur sur la proposition de MM. de la Vallée Poussin, Deruyts et Neuberg, 132.

Involutions du quatrième ordre; par J. Fairon (à l'examen), 988.

Invariantologie. Voir *Cubiques*.

J

Jubilés. Deux centième anniversaire de la naissance de Charles Linné (Lettre de félicitations), 80.

Quatre-vingtième anniversaire de la naissance de P. Semenow, vice-président de la Société impériale russe de géo-

Digitized by Google

graphie (Lettre de félicitations et remerciements). 80.

Quatrième centenaire de l'Université d'Aberdeen (Remerciements pour l'adresse de félicitations), 81.

Troisième centenaire de la mort du naturaliste U. Aldrovandi (Lettre de félicitations), 129; remerciements, 656.

Centième anniversaire de la Société géologique de Londres. M. Mourlon, délégué, 237; compte rendu par M. Mourlon, 879.

Quatre-vingt dixième anniversaire de sir John Dalton Hooker (Adresse de félicitations), 724; remerciements, 804.

Cinquantenaire de la Société des médecins et des naturalistes de Presbourg, 805.

L

Laboratoire. Voir *Eau; Station*.

Legs Agathon De Potter (Arrêté royal d'acceptation), 984.

Lin. Voir *Linamarine*.

Linamarine (*La*), glucoside cyanogénétique du lin. Réclamation de priorité; par A. Jorissen, 12. — Le glucoside cyanogénétique du lin, par R. Dunstan et A. Henry, 790; rapport de M. Jorissen, 730. — La linamarine, glucoside générateur d'acide cyanhydrique (Réponse de M. Jorissen à la note précédente de MM. Dunstan et Henry), 793. — Considérations de M. Gilkinet sur la même question, 799.

Linguistique. Requête de MM. Couturat et consorts demandant l'appui des Académies pour le choix d'une langue auxiliaire internationale, 131; lecture par M. Mourlon, appuyé par MM. Mansion et Massau, 242; considérations de M. L. Fredericq, appuyé par M. Gilkinet, 246; vote de la Classe sur cette question, 248.

Linné (Charles). Son deux centième anniversaire de naissance (Lettre de félicitations), 80.

M

Mathématiques. Essai de solution du théorème de Fermat : Au-dessus du carré, il n'y a pas de puissance décomposable en deux puissances de même indice que la première (Dépôt aux archives après lecture du rapport de M. de la Vallée Poussin), 1076. — Voir *Équations; Géométrie; Intégrale; Intégration; Mécanique; Physique*.

Manéthon (Système mathématique des nombres de); par Ch. Lagrange. 1100.

Mécanique. Requête de l'Académie royale des sciences de Madrid demandant le renvoi à l'examen d'une Commission spéciale (à nommer par l'Association internationale des Aca-

Digitized by Google

démies) du système de M. de Torrès y Quevedo pour la description symbolique des machines, 131; rapport préalable de M. J. Massau, 239. — Théorie de la propagation des ondes liquides dans les tuyaux élastiques; par M. Alliaume (*Mémoires* de la Classe des sciences, N. S.). Rapports de MM. Massau. Van der Mensbrugghe et De Heen, 254, 257.

Minéralogie. Voir *Anatase; Cristallographie*.

Monument Lamarck. Souscription, 3.

Monument à Théod. Schwann. Le Comité demande le concours de l'Académie, 237.

Mousses. Aposporie et sexualité chez les mousses; par Él. et Ém. Marchal, 765; rapport de MM. Gilkinet, Gravis et Massart, 728, 730.

Musique. Théorie de la musique (M. Gandillot); note par M. le chev. Edm. Marchal, 658.

N

Nécrologie. Décès de Blasius (Rudolf), 836; Berthelot (M.), 236; Mendeléeff (D.-J.), 129; Moissan (H.), 128; Sokolov (N.), 129.

Notices biographiques pour l'Annuaire. MM. Léon Fredericq et J. Massart remettent leur notice sur Léo Errera (remerciements), 936.

O

Optique. Voir *Cristallographie*.

Orchidées du Brésil et des régions voisines (Alfred Cogniaux); note par Th. Durand, 657, 659.

Ordre de Léopold. MM. Van der Mensbrugghe et Spring promus au grade de Commandeur; MM. Gilkinet, Terby, Ch. Lagrange, L. Fredericq et Rutot promus Officiers; MM. Delacre, Cesàro et Lohest nommés Chevaliers (Félicitations et remerciements), 236, 372.

Ordre de la Couronne de S. M. le Roi de Roumanie. M. Henry nommé Grand-Officier (Félicitations et remerciements), 236.

Ouvrages présentés. Janvier, 76; février, 123; mars, 252; avril, 370; mai, 653; juin, 718; juillet, 801; août, 832; octobre, 929; novembre, 978; décembre, 1134.

Oxydases. Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus des animaux; par Oct. Donny-Hénault et Mlle J. Van Duuren, 537; rapports de MM. L. Fredericq. Jorissen et Willem, 378, 381.

Oxyde uraneux (Détermination du poids moléculaire de l'); par W. Oechsner de Coninck, 1041; rapport de M. Spring, 988.

Digitized by Google

P

Pédologie. Paedologisch Jaarboek, VIe jaargang, 2e aflevering (M.-C. Schuyten); note par Ch. Van Bambeke, 807.

Phosphates acides. Sur les modifications subies par quelques phosphates acides à la suite d'une compression ou d'une déformation mécanique, par W. Spring, 193.

Physiologie. Voir *Oxydases*.

Physique. Recherches sur l'influence exercée par le voisinage d'un diélectrique solide sur le potentiel de décharge électrique dans les gaz; par G. Lambrechts (*Mémoires* in-8° de la Classe des sciences, N. S.). Rapports de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et de Hemptinne, 1076, 1077. — Sur la constante K de Laplace; par G. Van der Mensbrugghe, 1020. — Du rôle des impuretés dans la nature (Réponse à MM. H. Kamerlingh-Onnes et G.-H. Fabius sur la question du point critique); par P. De Heen, 859.— Voir *Conductibilité; Électricité; Siphon*.

Poids atomiques (Sur une nouvelle base de); par F. Swarts, 212. — Voir *Oxyde uraneux*.

Points. Centres des moyennes distances de groupes de points sur une courbe gauche; par M. Stuyvaert (à l'examen), 32. — Note sur les relations de quatre points; par Th. De Donder, 639; rapports de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin et A. Demoulin, 381, 383.

Point critique. Voir *Physique*.

Préhistoire. Sur la connaissance du feu aux époques préhistoriques; par A. Rutot, 87. — Sur l'âge des squelettes de mineurs néolithiques d'Obourg et de Strépy; par le même, 989.

Prix. Voir *Concours; Legs Agathon De Potter*.

Prix François Deruyts (Géométrie supérieure).

1902-1906 (Ire période). Remerciements de M. Stuyvaert, lauréat, 3.

Prix de Selys Longchamps. (Faune belge).

1901-1906 (Ire période). Remerciements de M. A. Lameere, lauréat, 3.

Prix Théophile Gluge (Physiologie.)

1905-1906 (IIIe période). Ouvrages soumis et désignation des membres du jury, 4; lecture du rapport, 130; rapports de MM. Fredericq, Masius et Willem, 248, 254; remerciements de MM. Falloise et Zunz, lauréats, 372; proclamation, 1133.

Prix Guinard (VIIIe période). Membres du jury, 986,

Prix Émile Laurent. Fondation et projet de règlement, 2;

Digitized by Google

arrêté royal acceptant cette donation, 372; Règlement, 373.
Prix Charles Lemaire (Questions relatives aux travaux publics.)
1905-1907 (VIIIe période). Ouvrages reçus et désignation du jury, 728; rapport, 1064; proclamation des lauréats, 1133.
Prix Nobel. M. H. Moissan remercie pour les félicitations de l'Académie au sujet de son prix, 80. — Les prix Nobel en 1904; par le Chev. Edm. Marchal, 726.
Prix J.-S. Stas décerné à M. P. Erculisse, 1133.
Prix Wilde. Remerciements de M. Massau pour les félicitations de l'Académie, 3.
Prix décennal des sciences minéralogiques.
1897-1906 (IIe période). Formation du jury, 2, 86.

R

Roches. Voir *Géologie*.

S

Salicylate. Voir *Sodium*.
Saturne. Sur l'aspect actuel de Saturne, sur la disparition de son anneau au commencement d'octobre et sur deux passages de l'ombre de Titan, observés à Louvain; par F. Terby, 856.
Sélénium (Observations sur le); par MM. Oechsner de Coninck et Raynaud, 365; rapport de M. Spring, 285.
Siphon chanteur (Sur le); par G. Van der Mensbrugghe, 189.
Sismologie (Réunion, à La Haye, de l'Association internationale de). MM. Lancaster et Rutot, délégués, 805; ouvrages offerts au nom de l'Association, 725. 837, 936.
Sodium (Sur le salicylate de); par W. Oechsner de Coninck, 651; rapport de M. Spring, 383.
Solutions colloïdales. Voir *Botanique*.
Soufre. Voir *Densité*.
Station zoologique de Naples. MM. Legros, Cerfontaine et Lams sollicitent la faveur de pouvoir occuper la table d'études réservée à la Belgique (Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 86; autres requêtes de MM. Lams, Julin, Nolf et Lebrun, 986.
Substitution métallique (Recherches sur la) (quatrième communication); par le Dr A.-J.-J. Vandevelde, 35; rapports de MM. Spring et Henry, 9, 11.
Surfaces. Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre; par L. Godaux, 28; rapport de M. Neuberg, 7.

T

Terre (Étude de la), discours; par C. Le Paige, 1079.

Digitized by Google

Titan. Voir *Saturne*.
Tænia. Voir *Helminthologie*.
Transformation arguésienne dans l'espace (Sur une); par L. Godeaux, 339; rapport de M. Neuberg, 279. — Voir *Surfaces*.

V

Volatilité. Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques; par L. Henry, 716, 742. — Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes; par le même, 842.

Z

Zoologie. Voir *Anatomie*; *Congrès*; *Helminthologie*.

Digitized by Google

TABLE DES PLANCHES ET DES FIGURES.

BRUYLANTS (P.). L'identification des aldéhydes au spectroscope et leur différenciation d'avec les acétones (2 figures), 219, 220.

CESARO (G.). Sur une nouvelle méthode de détermination des indices de réfraction. Emploi du goniomètre de Wollaston sans adjonction d'aucun appareil spécial, pour la mesure des indices (8 figures), 136-158.

Détermination du signe optique d'une substance (3 figures), 160.

Contribution à l'étude des minéraux (9 figures), 313-335.

Lignes incolores des lames biaxes parallèles au plan des axes optiques (2 figures), 400, 403.

Prismes dodécagonaux dans la calcite de Tharandt (Saxe) (2 figures), 405, 409.

Valeur du rejet du centre des courbes engendrées par la superposition d'un biseau de quartz mobile à une lame normale à l'indice moyen, dans les différents minéraux (2 figures), 674, 683.

Contribution à l'étude des glycérides qui constituent les graisses (5 figures), 1006-1017.

DE HEEN (P.). L'énergie-matière. La théorie des électrons et la théorie du potentiel (22 figures), 464-468

Du rôle des impuretés dans la nature (6 figures), 864-872.

DE MUYNCK (R.) Sur la conductibilité des mélanges gazeux au moment de leur explosion (4 figures), 902, 903, 917, 918.

KEMNA (L.). Interprétation d'une photographie prise pendant un orage (1 planche), 830.

MARCHAL (chevalier EDM.). A propos de l'état civil et des bustes académiques de J.-B. Van Helmont (1 planche), 732.

MOLA (P.). Un nuovo Elminto della *Gallinula chloropus* (1 planche), 897.

PELSENEER (P.). La concentration du système nerveux chez les Lamellibranches (3 figures), 875.

RUTOT (A.). Sur l'âge des squelettes de mineurs néolithiques d'Obourg et de Strépy (26 figures), 984-999.

SPRING (W.). Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine (2 figures). 691, 704

VAN DER MENSBRUGGHE (G.). Sur le siphon chanteur (1 figure). 191.

ERRATUM.

Page 798, à la fin de la note de M. Jorissen : *au lieu de* janvier 1907, il faut lire : juin 1907.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 7 décembre 1907.*

Correspondance.

Arrêté royal acceptant le legs fait par feu Agathon De Potter. — Station zoologique à Naples (MM. les Drs Nolf et Lebrun sollicitant la faveur d'y occuper les tables réservées à la Belgique). — Prix Guinard (Membre du jury de la VIIIe période) — Ouvrages offerts. — Manuscrit de M. Bruno-J. Thomas, déposé aux archives comme billet cacheté. — Travaux manuscrits à l'examen. 984

Rapports.

Rapport de M. Spring sur une note de M. W. Oechsner de Coninck (Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux). 988

Communications et lectures.

Sur l'âge des squelettes de mineurs néolithiques d'Obourg et de Strépy; par A. Rutot 989
Contribution à l'étude des glycérides qui constituent les graisses; par G. Cesàro 1004
Sur la constante K de Laplace; par G. Van der Mensbrugghe . 1020
Deuxième note au sujet de l'action stimulante exercée sur la germination par des mélanges de solutions colloïdales; par H. Micheels et P. De Heen. 1027
Sur les limites du rapport d'une intégrale eulérienne de première espèce incomplète à l'intégrale eulérienne complète correspondante; par P. Mansion 1029
Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine; par W. Spring 1031
Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux; par W. Oechsner de Coninck 1041

Élections.

Réélection de la Commission spéciale des finances 1042

CLASSE DES SCIENCES. — *Séance du 16 décembre 1907.*

Correspondance.

Remerciements pour les invitations à la séance publique. — Inauguration du nouveau local de la Société de physique de Francfort-sur-Mein. — Ouvrages offerts. 1043

Digitized by Google

Concours annuel de 1905.

Mémoires sur les complexes des droites du troisième ordre. – Lecture du rapport de MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin (lauréat : M. le Dr Umberto Perazzo, assistant à l'Université de Turin). 1044

Concours annuel de 1907

Mémoire couronné sur la correspondance quadratique; par Giovanni Bordiga, professeur à l'Université de Padoue (Rapport de MM. Neuberg, Deruyts et Demoulin) . . 1045, 1063

Prix Charles Lemaire. (VIIIe période, 1905–1907.)

Rapport du jury 1064

Prix J.-J. Stas

La Classe accorde à M. Erculisse, pharmatien à Ixelles, les œuvres de Stas. 1076

Rapports.

Lecture du rapport de M. de la Vallée Poussin (Essai de solution du théorème de Fermat : au-dessus du carré, il n'y a pas de puissance indécomposable en deux puissances de même indice que la première; par Brasseur . . . . . ib.

Rapport de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et A. de Hemptinne (Recherches sur l'influence exercée par le voisinage d'un diélectrique solide sur le potentiel de décharge électrique dans les gaz ; par G. Lambrechts) . . 1076, 1077

Préparatifs de la séance publique 1077

Séance publique du 15 décembre 1907.

L'étude de la Terre; discours par C. le Paige. 1079

Sur le système mathématique des nombres de Manéthon; par Ch. Lagrange 1100

Proclamation des résultats des concours annuels et des Prix perpétuels 1131

Liste des ouvrages présentés 1134

Table générale des Bulletins pour l'année 1907.

Table des auteurs. 1143

Table des matières 1156

Table des planches et des figures 1167

Errata . . . . . ib.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 257 053

Digitized by Google

Digitized by Google